CHEMICAL LIBRARY
OCT 9 1924

1924. No. 5—7.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 108.

FÜNFTES BIS SIEBENTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für Deutschland G.-M. 15.—, England sh 15/-; Holland fl. 8.50; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Berthold Rassow und Eduard Dörr: Zur Kenntnis der Nitrocellulose 113

Otto Haehnel: Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen 187

F. Ishiwara: Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe 194

A. E. Tschitschibabin und O. S. Bagdassarjanz: Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd 200

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Mitteilungen aus der technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.

Zur Kenntnis der Nitrocellulose.

Von

Berthold Rassow und **Eduard Dörr.**

(Eingegangen am 15. November 1923.)

Das Problem, die Baumwollcellulose durch die Cellulose anderer Pflanzen zu ersetzen, wurde trotz zahlreicher Arbeiten der verschiedensten Forscher und Techniker erst während des Weltkrieges ganz gelöst. So konnte Deutschland während der letzten Kriegsjahre den gesamten Bedarf an Nitrocellulose durch Nitrieren von Holzzellstoff decken. Die Sprengstofftechnik machte mit aus Holzzellstoff hergestellten Nitrocellulosen bisher durchaus gute Erfahrungen, während die Industriezweige, die die Nitrocellulose gelatiniert oder in gelöstem Zustande weiter verarbeiten, sich vielfach ablehnend verhalten. Es wurde beobachtet, daß Filme oder Lacke aus Holzzellstoffnitrocellulosen oft matt oder getrübt sind; auch läßt ihre Festigkeit und Elastizität zu wünschen übrig. Darum ist es nicht nur rein wissenschaftlich, sondern auch technologisch von größtem Interesse, nach der Ursache dieses verschiedenen Verhaltens der Nitrocellulose aus Holzzellstoff im Gegensatz zur Nitrocellulose aus Baumwolle zu forschen. Hierzu beizutragen ist das Ziel vorliegender Untersuchungen.

Die Literatur über die Cellulose und ihre Derivate ist außerordentlich umfangreich. In einigen Lehrbüchern, wie in den von Cross und Bevan[1]), von Schwalbe[2]) und von Heuser[3]), ist ein Teil des enormen Tatsachenmaterials zu-

[1]) Cross u. Bevan, Cellulose.
[2]) Schwalbe, Die Chemie der Cellulose.
[3]) Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie.

sammengestellt, für alle näheren Studien ist man auf die in den Fachzeitschriften weit zerstreuten Arbeiten der einzelnen Forscher angewiesen. Trotz der vielen Untersuchungen sind wir über das Wesen der Cellulose verhältnismäßig wenig unterrichtet, da wir über ihre Konstitution noch durchaus im Unklaren sind. Erst Karrer[1]), Pringsheim[2]), Herzog[3]) und Hess[4]) scheinen mit ihren neuesten Arbeiten auf dem Wege zu sein, diese Frage zu klären.

In der Natur kommt die Cellulose mehr oder weniger mit Fremdstoffen durchsetzt vor. Die reinste Form, die Baumwolle, enthält über 90% reine Cellulose, außerdem 7—8% Wasser, einige Zehntel Prozent Wachs- und Fettstoffe, mineralische Bestandteile und Rohpektin. Nach Ehrlich[5]) besteht das Rohpektin aus Araban, einem polymeren Arabinoseanhydrid, und Pektinsäure.

Die am meisten benutzten Rohmaterialien zur Herstellung von „Zellstoffen", d. h. auf technischem Wege aus anderen Pflanzen isolierter Cellulose, sind das Holz und das Stroh.

Im Holz wie auch im Stroh ist die Cellulose stark durchsetzt mit „inkrustierenden Substanzen". Die wichtigsten neben den mineralischen Bestandteilen und Harzstoffen sind das Lignin, ein Stoff, über dessen Konstitution wir noch wenig orientiert sind, und die sogenannten Hemicellulosen, die auch als Holzgummi bezeichnet werden. Unter „Hemicellulosen" verstehen wir den Anteil, der beim Behandeln der Cellulose mit starker Natronlauge in Lösung geht. Sie bestehen zum größten Teil aus Pentosanen, vorwiegend Xylan[6]), einem polymeren Xyloseanhydrid.

Da die aus Holz oder Stroh hergestellte Cellulose ein anderes chemisches Verhalten zeigte als Baumwollcellulose, nahm man bisher an, daß die Cellulose des Holzes oder des Strohes anderer Art sei, als die der Baumwolle. In neuester

---

[1]) Karrer, Helv. chim. acta **1920**, 620; **1921**, 700, 811; **1922**, 124.
[2]) Pringsheim, Cellulosechemie **2**, 57 (1921).
[3]) Herzog, Z. f. angew. Chem. **34**, 385 (1921).
[4]) Hess, Ber. **54**, 2857, 3232 (1921); Z. f. angew. Chem. **36**, 502; Ann. Chem. **435**, 1 (1924).
[5]) Ehrlich, Chem.-Ztg. **28**, 197 (1917).
[6]) Koch, Ber. **20** Ref., 145 (1887).

Zeit haben jedoch Heuser und Boedecke[1]) nachgewiesen, daß Cellulose aus Baumwolle und Cellulose aus Strohzellstoff, sofern diese nur in genügendem Reinheitsgrad isoliert wurde, durchaus gleicher Natur sind. Sie haben damit die Cellulose, gleichgültig welcher Herkunft, als chemisches Individuum charakterisiert. „Verunreinigungen haben also eine besondere Art der Cellulose nur vorgetäuscht."

Holz und Stroh werden in den Zellstoffabriken durch die Einwirkung starker Agenzien von den inkrustierenden Substanzen zum größten Teile befreit, die verhältnismäßig schwer angreifbare Cellulose bleibt zurück und stellt den sogenannten Zellstoff dar. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß auch die Cellulose bei dieser energischen Behandlung nicht unangegriffen bleibt.

Harzstoffe und Lignin werden bei diesem Verfahren fast restlos entfernt, die Pentosane aber sind auch in den bestgereinigten Zellstoffen nachweisbar, ja darin oft noch zu 10 bis 20% enthalten. In gereinigter Baumwolle dagegen läßt sich nur ein sehr geringer Pentosangehalt feststellen, der auf den Arabangehalt der Pektinstoffe zurückzuführen ist. Der wesentliche chemische Unterschied zwischen Baumwollcellulose und Holzzellstoffen besteht also einmal darin, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren meist stärker angegriffen worden ist, andererseits, daß die „Zellstoffe" im Gegensatz zur Baumwolle größere Mengen Pentosane enthalten.

Da die Pentosane nitrierfähig sind[2]), so müßten sie auch in den Nitrocellulosen enthalten sein. Das erste Ziel der vorliegenden Untersuchungen war die Lösung einer von der Technik gestellten Frage; es handelte sich darum, festzustellen, ob es möglich sei, die Nitropentosane in Nitrocellulosen nachzuweisen und sie quantitativ zu bestimmen. Die Frage war von besonderer Bedeutung, da sie zugleich eine Möglichkeit bot, Nitrocellulosen aus Baumwolle und Nitrocellulosen aus Holzzellstoff, auch wenn sie in gelöstem Zustande vorliegen, auf Grund ihres Gehaltes an Nitropentosanen zu unterscheiden.

[1]) Z. f. angew. Chem. **34**, 461 (1921).
[2]) Heuser, Lehrbuch der Cellulosechemie S. 91.

Allgemeiner Teil.

I. Untersuchung der Zellstoffe und der aus diesen hergestellten Nitrocellulosen.

Zu diesen Untersuchungen standen die folgenden Zellstoffe zur Verfügung:

1. Baumwolle I, ägyptische, bestens gereinigt.
2. Baumwolle II, Garn.
3. Edelcellulose, Fabrik A.
4. Holzzellstoff, gebleicht, aus der Celluloidfabrik B.
5. Holzzellstoff, ungebleicht, aus derselben Fabrik.
6. Holzzellstoff, Fabrik C, gebleicht, weiche Faser.
7. Holzzellstoff, Fabrik C, gebleicht, harte Faser.
8. Strohzellstoff, Fabrik D, gebleicht.

Diese Zellstoffe wurden zunächst den üblichen analytischen Bestimmungen unterworfen.

Auf die Ausführung der einzelnen Bestimmungen werden wir im Versuchsteil dieser Arbeit näher eingehen, und geben hier in der folgenden Tabelle die Ergebnisse.

	Feuchtigkeit %	Asche *) %	Cellulose *) %	Extraktstoffe *) %	Holzgummi *) %	Pentosan *) %
1. Baumwolle I	6,88	0,12	—	0,05	0,5	0,62
2. „ II . . .	7,66	0,13	—	—	—	0,72
3. Holzzellstoff	6,30	0,40	—	0,28	2,5	1,55
4. „ , gebleicht	6,60	0,57	—	0,41	9,8	3,24
5. „ , ungebl. .	9,25	—	97,78	—	—	—
6. „ , hart . .	8,12	0,48	—	0,45	10,2	3,16
7. „ , weich .	6,45	0,63	—	0,32	16,8	5,45
8. Strohzellstoff	5,79	1,24	—	0,28	21,9	21,11

*) Auf absolut trockene Substanz bezogen.

Nach diesen Voruntersuchungen wurden die Zellstoffe mit einem Nitriergemisch aus 19,83 % Salpetersäure, 63,63 % Schwefelsäure und 16,51 % Wasser nitriert; die Nitrocellulosen durch tagelanges Auskochen stabilisiert, sodann getrocknet und die Ausbeuten bestimmt.

Mit diesen Nitrocellulosen wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

a) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes,
b) Bestimmung des Aschegehaltes,
c) Bestimmung des Stickstoffgehaltes,
d) Bestimmung der „nicht nitrierten Bestandteile“,
e) Bestimmung der Löslichkeit in Äther–Alkohol.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitrocellulose aus:	Ausbeute %	Feuchtigkeit %	Asche*) %	Stickstoff*) %	Nicht nitr. Bestandteile*) %	Löslichkeit in Äther-Alkohol
1. Baumwolle I .	150,8	4,06	0,16	10,86	0,02	restlos löslich
2. „ II .	155,2	3,21	—	11,14	0,39	
3. Holzzellstoff . .	150,2	4,29	0,42	10,84	0,07	
4. „ . .	138,4	4,87	0,56	9,46	0,27	
6. „ . .	140,8	4,96	0,53	9,67	0,22	
7. „ . .	131,7	4,08	0,59	8,90	2,04	Lösung getrübt
8. Strohzellstoff .	109,2	3,98	0,68	8,60	5,54	

*) Auf über Schwefelsäure getrocknete Substanz berechnet.

Die Untersuchungen der Zellstoffe wie der aus ihnen hergestellten Nitrocellulosen brachten keine besonders zu erwähnenden Ergebnisse. Es ist aber bemerkenswert, daß die Zellstoffe mit hohem Pentosangehalt die höchsten Werte für nicht nitrierte Bestandteile geben.

Um nicht nitrierte Pentosane kann es sich nicht handeln, da diese, auch wenn sie nicht nitriert worden wären, bei dieser Bestimmungsmethode zerstört würden (vgl. Experimentellen Teil). Es scheint vielmehr, als ob die Pentosane eine schützende Wirkung auf die Cellulosefaser bei der Nitrierung ausüben. Man könnte sich dies dadurch erklären, daß die Pentosane die Faser fest, hornartig verkleben; solche Massen setzen aber allen chemischen Einwirkungen großen Widerstand entgegen.

II. Über die Bestimmung des Pentosangehaltes der Nitrocellulose.

Zur Bestimmung des Pentosangehaltes dient jetzt allgemein die Methode nach Tollens.[1])

Die zu untersuchende Substanz wird mit Salzsäure destilliert. Dabei werden die Pentosane hydrolytisch zu Pentosen abgebaut, die dann unter Wasserabspaltung quantitativ Furfurol geben. Dieses wird mit Phloroglucin als Furfurolphloroglucid gefällt und so zur Wägung gebracht. Aus der gefundenen Furfurolphloroglucidmenge wird der Pentosangehalt errechnet.

Für Nitrocellulose ist diese Methode nicht direkt anwendbar. Wir unterwarfen verschiedene Nitrocellulosen der Pentosanbestimmung. Nach dem Versetzen des Destillates mit Phloroglucinlösung konnte jedoch auch nach längerem Stehen keine Ausfällung beobachtet werden, das Destillat färbte sich nur blutrot. Das gleiche Ergebnis wurde beobachtet, wenn bei der Pentosanbestimmung von Zellstoffen der zur Destillation verwendeten Salzsäure 1 ccm konzentrierter Salpetersäure zugesetzt worden war.

Es ist anzunehmen, daß die bei der Destillation mit Salzsäure durch Hydrolyse in Freiheit gesetzte Salpetersäure der Nitrocellulosen etwa gebildetes Furfurol vollständig zerstört. Die intensive Rotfärbung des Destillats ist aus der Bildung von Nitrophloroglucin[2]) zu erklären: Es ist also notwendig, die Salpetersäure vor der Pentosanbestimmung zu entfernen, d. h. die Nitrocellulose vorher zu denitrieren.

a) Über die Denitrierung der Nitrocellulosen.

Eine glatte Verseifung, wie sie bei den einfachen Alkoholestern bekannt ist, läßt sich bei den Cellulosenitraten nicht durchführen. Bei den üblichen Verseifungsmethoden durch Alkalien oder Säuren werden die Salpetersäurereste nur unvollkommen abgespaltet. Erhöht man die Konzentration der Alkalilauge oder Säure, oder die Temperatur, so erleidet die Cellulose weitgehende Zersetzung.

---

[1]) Tollens u. Böddener, Journ. f. Landw. 58, 232 (1910).
[2]) Hlasiwetz, Ann. Chem. 119, 200 (1860).

Für die Kunstseidefabrikation ist die Denitrierung der gewonnenen Nitrocellulosefäden von größter Bedeutung. Eine große Zahl von Patenten[1]) ist auf die Durchführung dieses Prozesses genommen worden, jedoch findet man in der wissenschaftlichen Literatur nur wenig exakte Angaben.[2]) Die Denitrierverfahren werden geheim gehalten, die Angaben in den Patentschriften sind oft stark verschleiert. Stets handelt es sich jedoch um Reaktionen, bei denen durch Reduktionsmittel die Salpetersäurereste reduziert und abgespaltet werden. Es werden dafür die Lösungen der Alkali- und Erdalkalisulfide oder Salzlösungen von Metallen niederer Wertigkeitsstufe, die sich leicht zur höheren oxydieren, verwendet. Aber auch bei diesen Verfahren bleibt der Celluloserest nicht unangegriffen.

Piest[3]) berichtet, daß er in vier Tagen mit starker Schwefelammoniumlösung allen Stickstoff aus Cellulosenitraten abspaltete.

In der gleichen Weise wie Piest denitrierten wir verschiedene Nitrocellulosen, nur daß wir während der Denitrierung durch ein Rührwerk die Nitrocellulosefasern dauernd in Bewegung hielten. Bereits nach zwei Tagen spalteten die regenerierten Cellulosen im Lunge-Nitrometer kein Stickoxyd mehr ab; entzündet brannten sie ruhig ab; im polarisierten Licht zeigten die Fasern das typische Irisieren[4]) reiner Cellulose. Die Nitrocellulosen waren weitgehend denitriert worden.

In der nachstehenden Tabelle sind die gefundenen und die theoretischen Ausbeuten angegeben:

	Nitrocellulose aus		
	Baumwolle	Holzzellstoff 4	Strohzellstoff
Gefundene Ausbeute .	56,1 %	56,5 %	57,3 %
Theoretische „ .	65,1 „	68,9 „	72,4 „

[1]) Vgl. Süvern, Die künstliche Seide (1912).

[2]) Piest, Z. f. angew. Chem. **23**, 1009 (1910); Dulitz, Chem.-Ztg. 34, 989 (1910); Häussermann, Chem.-Ztg. **29**, 421 (1905).

[3]) Piest, Z. f. angew. Chem. **23**, 1009 (1910).

[4]) Ambronn, Kolloid-Ztschr. **13**, 200 (1913); v. Mosenthal, Z. f. angew. Chem. **20**, 1970 (1907); Lunge-Weintraub, Z. f. angew. Chem. **12**, 472 (1899).

Zur Berechnung der prozentualen theoretischen Ausbeute bezogen auf Nitrocellulose stellten wir folgende einfache mathematische Beziehung zwischen dem prozentualen Stickstoffgehalt und der prozentualen theoretischen Ausbeute auf:

$$A = 100 - n.F,$$

A = prozent.-theor. Ausbeute,

n = Stickstoffgehalt der Nitrocellulose in Prozenten,

$$F = \frac{NO_3\text{-}H}{N} = \frac{45{,}002}{14} = 3{,}2144.$$

Prozent.-theor. Ausbeute $= 100 - N\,\% . 3{,}2144.$

b) Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen.

Die denitrierten Nitrocellulosen wurden der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Es zeigte sich, daß in den regenerierten Holz- oder Strohzellstoffen tatsächlich ein beträchtlich höherer Pentosangehalt nachweisbar war als in den regenerierten Baumwollcellulosen.

	Baumwolle	Holzzellstoff 4	Strohzellstoff
Pentosangehalt der regenerierten Zellstoffe.	0,62 %	2,08 %	3,19 %

Daß jedoch der in den regenerierten Zellstoffen gefundene Pentosangehalt mit dem Pentosangehalt der Nitrocellulosen übereinstimmte, war kaum zu erwarten. Die Behandlung der Nitrocellulose mit der Schwefelammoniumlösung zur Denitrierung war zweifellos zu energisch, als daß dabei nicht ein Abbau der Cellulose und der beigemengten Pentosane stattgefunden hätte. Die große Differenz zwischen der gefundenen und der theoretischen Ausbeute deutete schon darauf hin. Da die Pentosane in Alkalien leicht löslich sind, so ist anzunehmen, daß ein beträchtlicher Teil gerade der in der Nitrocellulose enthaltenen Pentosane bei der Denitrierung mit der stark alkalischen Schwefelammoniumlösung in Lösung geht und so der darauffolgenden Pentosanbestimmung entzogen wird.

Auch wurde beobachtet, daß bei der Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen das salzsaure Destillat nach der Fällung des Furfurolphloroglucids gelblichrot gefärbt war,

während normalerweise das Destillat nach der Fällung olivgrün erscheint, da Furfurolphloroglucid in Salzsäure etwas löslich ist. Wir stellten durch Vergleichsversuche fest, daß Salpetersäure eine blutrote, salpetrige Säure eine gelbe Färbung verursacht. Der Gedanke lag nahe, die abnorme Färbung des Destillats bei der Bestimmung der Pentosane in den denitrierten Nitrocellulosen auf Spuren von Salpeter- bzw. salpetriger Säure zurückzuführen. Die denitrierten Nitrocellulosen zeigten denn auch bei einer Prüfung mit Diphenylaminschwefelsäure intensive Blaufärbung, ein Zeichen, daß die Vermutung berechtigt war.

Wollte man erreichen, daß der Pentosangehalt der denitrierten Nitrocellulosen dem der Nitrocellulose entspräche, so mußten einmal auch die letzten Spuren der Salpetersäure entfernt werden, anderseits aber durfte weder der Cellulose-rest angegriffen noch die in ihm enthaltenen Pentosane herausgelöst werden. Von diesen Gesichtspunkten aus, wurden darum die wichtigsten, durch die Patentliteratur bekannten Denitrierverfahren einer Prüfung unterworfen.

III. Über die Denitrierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

Es wurden zunächst Denitrierungen ausgeführt mit:

Kaliumsulfhydrat, Natriumsulfhydrat, Ammoniumsulfhydrat } in wäßriger Lösung,
Kupferchlorür in salzsaurer Lösung,
Kupferchlorür in ammoniakalischer Lösung,
Kupferchlorür in Chlorammoniumlösung.

Da die Angaben der Patentliteratur meist nur sehr unvollkommen sind, wurde versucht durch Variation von Konzentration, Temperatur und Zeitdauer das Optimum der Denitrierbedingungen festzustellen. Es stellt sich dabei heraus, daß es nicht möglich ist, eine feste, scharf umrissene Vorschrift für die Denitrierbedingungen zu geben, da die verschiedenen Nitrocellulosen sich außerordentlich unterschiedlich verhalten. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, daß keines der angewandten Denitrierungsmittel den Salpetersäurerest vollständig abspaltet, ohne die Cellulose wesentlich anzugreifen.

Die besten Werte lieferte noch die Denitrierung mit Ammoniumsulfhydratlösung.

Es wurden daher neue Wege zur Denitrierung eingeschlagen.

So wurde versucht, Nitrocellulose mit Wasserstoff in statu nascendi zu reduzieren. Um diese Einwirkung des Wasserstoffs im durchaus indifferenten Mittel durchzuführen, wurde die Reduktionsmethode von Hans Wislicenus[1]) mit aktiviertem Aluminium gewählt. Eine Lösung von Nitrocellulose in Äther–Alkohol oder Amylacetat wurde mit aktiviertem Aluminiumgrieß versetzt. Die in dem Lösungsmittel enthaltenen geringen Mengen Wasser verursachten bald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung, und im Laufe mehrerer Tage flockte ein feines, graues Pulver aus. Ammoniak konnte im entweichenden Wasserstoff nachgewiesen werden. Das auf diese Weise erhaltene graue Pulver zeigte nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther–Alkohol keine Diphenylaminschwefelsäurereaktion, es bestand aus Aluminiumhydroxyd und fein verteilter Cellulose. Eine Trennung des Aluminiumhydroxyds von der Cellulose durch verdünnte Säuren oder Laugen gelang jedoch nicht, ohne daß die Cellulose weitgehend abgebaut wurde. Aus diesem Grunde konnte diese Methode der Denitrierung für die folgende Pentosanbestimmung nicht verwendet werden.

Sodann wurde versucht, eine elektrolytische Reduktion des Salpetersäurerestes durchzuführen. Der Grundgedanke war dabei, durch verdünnte Schwefelsäure eine, wenn auch geringe Verseifung des Cellulosenitrats zu bewirken, die so gebildete Salpetersäure an einer schwammigen Kupferkathode zu reduzieren, dadurch das Estergleichgewicht zu stören, so daß allmählich eine vollständige Abspaltung des Salpetersäurerestes bewirkt würde. Die Versuche zeigten, daß dieser Prozeß mit 5- oder 10 prozent. Schwefelsäure nicht oder nur außerordentlich langsam verläuft. Eine stärkere Säure aber hätte den Celluloserest zu stark angegriffen.

Ferner versuchten wir durch Reduzieren von in Natronlauge gelöster Nitrocellulose mit Devardascher Legierung

---

[1]) H. Wislicenus, Ber. 28, 1323 (1895).

die Salpetersäurereste zu zerstören. Diese Reduktion ließ sich glatt durchführen; war keine Salpetersäure mehr in der Lösung nachweisbar, so wurde vom Rest der Legierung abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und nunmehr diese Lösung der Pentosanbestimmung unterworfen. Es konnten auf diese Weise sehr wohl Pentosane in den Nitrocellulosen nachgewiesen werden, jedoch fielen die Werte niedriger aus, als bei der Denitrierung mit Schwefelammoniumlösung (nach Piest). Die Pentosane scheinen bei der Behandlung mit Natronlauge und wohl insbesondere durch die zum Lösen der Nitrocellulose notwendige geringe Erwärmung zum Teil in anderer Richtung verändert zu werden, so daß dieser Teil kein Furfurol mehr bildet.

Nunmehr versuchten wir die Denitrierung von Nitrocellulose mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung. Diese Methode wendete schon Hadow[1]) mit gutem Erfolg an. Die Denitrierung verlief in bedeutend kürzerer Zeit als bei der wäßrigen Lösung, die Cellulosefaser blieb durchaus erhalten, die Salpetersäurereste waren vollständig abgespaltet worden, denn die erhaltene Faser zeigte keine Blaufärbung mehr mit Diphenylaminschwefelsäure. Jedoch gelang es nicht bei allen Nitrocellulosen, die Denitrierung so weit durchzuführen. Eine, allerdings nur blasse Blaufärbung der Faser konnte auch bei bestgeleiteter Denitrierung bei einigen Nitrocellulosen nicht vermieden werden.

Die gleich guten Erfahrungen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung gemacht. Auch hier wurde schließlich, selbst mit der hochempfindlichen Diphenylaminreaktion, keine oder höchstens eine blasse Blaufärbung der denitrierten Faser beobachtet. Die erhaltenen Ausbeuten waren noch besser als bei der Denitrierung mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung. Sie lagen den theoretischen Werten nahe. Die Pentosanbestimmung ergab die höchsten überhaupt bei Nitrocellulosen erhaltenen Werte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle (S. 124) zusammengestellt.

Nach diesen Untersuchungen entsprach die Denitrierung mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung am ehesten den oben aufgestellten Forderungen an eine Denitrierung für eine

[1]) Jahresber. d. Chemie 1854, 626.

Nitrocellulose aus	1 Baumwolle I %	2 Baumwolle II %	3 Holzzellstoff %	4 Holzzellstoff %	6 Holzzellstoff I %	7 Holzzellstoff II %	8 Strohzellstoff %
Stickstoffgehalt . .	10,56	11,14	10,84	9,77	10,03	9,36	9,48
Theor. Ausb. b. d. Denitr.	66,1	64,2	65,2	68,6	67,8	69,9	69,5
Denitr. mit alkohol. KHS-Lösung . .	—	—	—	67,8	66,8	69,0	67,7
Denitr. mit alkohol. NH_4HS-Lösung .	65,9	62,9	65,5	68,3	67,2	69,4	68,7
	Pentosangehalt der mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitrierten Nitrocellulosen.						
	0,66	—	1,44	2,82	2,83	3,03	6,97

folgende Pentosanbestimmung. In der alkoholischen Lösung konnten nach der Denitrierung keine Pentosanabbauprodukte festgestellt werden, es war also nicht damit zu rechnen, daß die Pentosane bei dieser Art der Denitrierung herausgelöst wurden.

Somit war ein Weg gefunden, den Pentosangehalt der Nitrocellulosen quantitativ zu bestimmen. Er gab die Möglichkeit, das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung und den Einfluß des Pentosangehaltes auf die Lösungen der Nitrocellulosen eingehender zu untersuchen.

IV. Über die Bestimmung des Pentosangehaltes der Nitrocellulosen als Unterscheidungsmethode für Nitrocellulosen aus Baumwolle oder Holzzellstoff.

Es ist in der Technik oft von Bedeutung die Frage zu entscheiden, ob eine von anderer Seite gelieferte Nitrocellulose aus Baumwolle oder aus Holzzellstoff hergestellt worden ist. Diese Entscheidung läßt sich in den meisten Fällen durch die Bestimmung des Pentosangehaltes der betreffenden Nitrocellulose leicht und sicher treffen.

Nitrocellulosen, die in gelöstem Zustande vorliegen, werden entweder mittels Wasserdampfes von dem Lösungsmittel befreit

und dadurch in eine feinporige, schwammartige Form übergeführt, oder man trägt die Nitrocelluloselösung direkt in das Denitriergemisch ein. Mit fortschreitender Denitrierung wird schließlich die Cellulose fast quantitativ als feines lockeres Pulver regeneriert. Aus den oben mitgeteilten Befunden geht hervor, daß Nitrocellulosen aus Baumwolle nicht über 1 % Pentosane enthalten. Nitrocellulosen, auch aus den bestgereinigten Holzzellstoffen, zeigten dagegen stets einen Pentosangehalt über 1 %.

Man kann also sagen: enthält eine Nitrocellulose unter 1 % Pentosane (bezogen auf denitriertes Produkt), so wird sie aus Baumwolle, enthält sie über 1 %, so wird sie aus Holzzellstoff hergestellt worden sein. Wir haben verschiedene Nitrocellulosen der Industrie untersucht; es war in jedem Falle sicher zu entscheiden, ob eine Nitrocellulose aus Baumwolle oder Holzzellstoff vorlag.

Pentosangehalt verschiedener Nitrocellulosen der Industrie (bezogen auf regenerierte Cellulose).

Nitrocell. d. Fabrik E				Nitrocell. d. Fabrik F		Kollodiumpasten einer Lackllederfabr.	
1	2	3	4	5	6	7	8
%	%	%	%	%	%	%	%
0,92	2,63	3,00	0,69	2,16	2,60	0,58	0,87

Die Nitrocellulosen 1, 4, 7 und 8 sind demnach aus Baumwolle, die Muster 2, 3, 5 und 6 aus Holzzellstoff hergestellt worden.

V. Über das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung.

Vergleicht man die Pentosangehalte der Zellstoffe vor der Nitrierung mit denen, die nach der Nitrierung und darauffolgenden Denitrierung bestimmt wurden, so sieht man, daß Zellstoffe mit wenig Pentosan auch nach der Nitrierung einen Pentosangehalt von entsprechender Größenordnung aufweisen. Die Zellstoffe dagegen, die einen hohen Pentosangehalt haben, zeigen nach der Nitrierung und Denitrierung erheblich niedrigere Werte.

	Baumwolle I	Baumwolle II	Holzzellstoff				Strohzellstoff
			3	4	6	7	
	%	%	%	%	%	%	%
Pentosangeh. vor d. Nitrierung . . .	0,62	0,72	1,55	3,24	3,16	5,45	21,11
Pentosangeh. nach d. Nitrierung . . .	0,66	—	1,44	2,82	2,83	3,03	6,97

Daß ein so bedeutender Abbau der Pentosane während der Denitrierung stattgefunden haben könnte, ist bei der benutzten Denitrierungsmethode nicht wahrscheinlich. Wohl aber ist es möglich, daß bei der Nitrierung Pentosane abgebaut werden, darauf deuten ja schon die schlechten Ausbeuten bei der Nitrierung pentosanreicher Zellstoffe hin.

Um diese Frage zu klären, wurden Zellstoffe mit unterschiedlichem Pentosangehalt gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen nitriert. Es wurde in dieser Weise eine ganze Reihe von Nitrierungen unter Veränderung des Nitriergemisches, der Nitriertemperatur und der Nitrierzeit ausgeführt. Von den so erhaltenen, zahlreichen Nitrocellulosen wurden die Ausbeuten und der Stickstoffgehalt bestimmt. Sodann wurden die Nitrocellulosen denitriert, und die regenerierten Cellulosen der Pentosanbestimmung unterworfen. Durch Vergleich der verschiedenen Pentosangehalte einmal mit dem Pentosangehalt der ursprünglichen Cellulose, anderseits durch Vergleich der einzelnen Pentosanwerte bei den verschiedenen Nitrierbedingungen hofften wir Aufschluß über das Verhalten der Pentosane unter diesen Umständen zu erhalten.

a) Die Nitrierung.

Die Nitrierung wurde mit Nitriersäuren der folgenden Zusammensetzung ausgeführt:

Säure A . .	18,78 %	HNO_3
	60,31 „	H_2SO_4
	20,91 „	H_2O
Säure B . .	19,83 „	HNO_3
	63,66 „	H_2SO_4
	16,51 „	H_2O
Säure C . .	25,10 „	HNO_3
	66,85 „	H_2SO_4
	8,05 „	H_2O

Diese Nitriergemische ließen wir bei verschiedener Temperatur verschieden lange auf die Zellstoffe einwirken. Die Nitrierungen wurden jedesmal nebeneinander in einem Wasserthermostaten ausgeführt. In der folgenden Tabelle[1]) sind Ausbeuten und Stickstoffgehalt der Produkte zusammengestellt.

Ein rechtes Urteil über das verschiedene Verhalten der einzelnen Zellstoffe ist jedoch erst möglich, wenn man die ge-

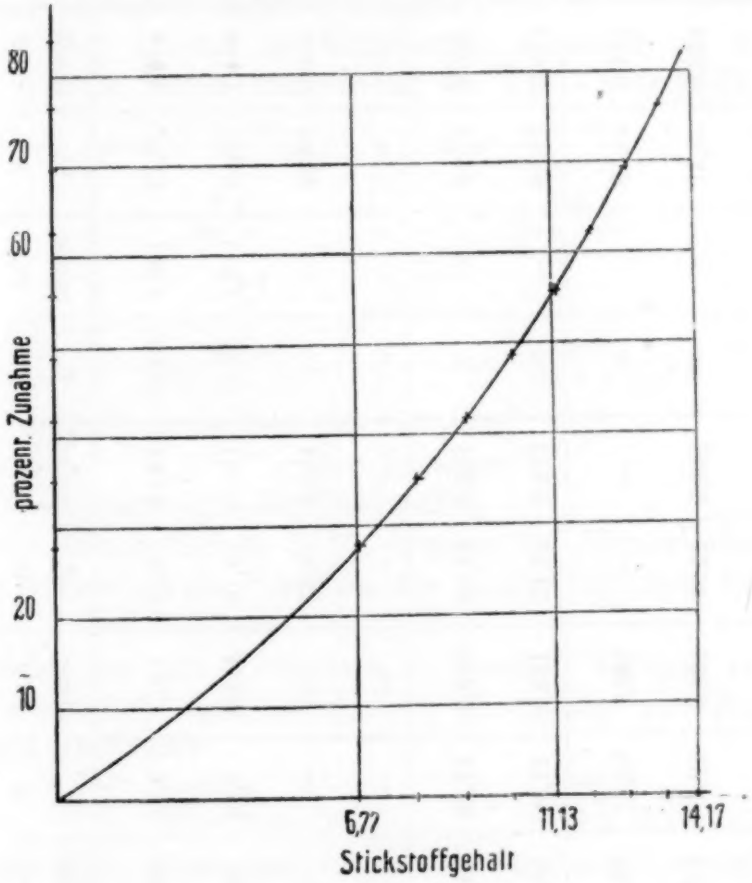


Fig. 1.

fundenen Ausbeuten mit den theoretischen vergleicht. Wir haben darum die mathematischen Beziehungen zwischen dem Stickstoffgehalt der Nitrocellulose und der theoretischen Ausbeute festgestellt.

In dem vorstehenden Koordinatensystem (Fig. 1) haben wir auf der Abszisse den Stickstoffgehalt in Prozenten, bezogen

[1]) Tabelle s. S. 128.

Nitrierung	Baumwolle I		Holzzellstoff 3		Holzzellstoff 4		Holzzellstoff 6		Holzzellstoff 7		Strohzellstoff	
	Ausbeute	N %	Ausbeute	N %	Ausbeute	N %	Ausbeute	N %	Ausbeute	N %	Ausbeute	N %
I. Nitriersäure A 2 Stunden 20° . .	146,6	10,73	146,1	10,62	139,3	9,68	140,1	9,91	132,5	9,20	108,3	8,83
II. Nitriersäure A 2 Stunden 40° . .	144,1	10,56	143,5	10,43	137,1	9,70	137,0	9,54	132,5	9,45	104,3	8,67
III. Nitriersäure A 2 Stunden 60° . .	140,3	10,33	—	—	137,2	9,87	—	—	—	—	103,1	8,58
IV. Nitriersäure A 48 Stunden 20° . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	68,9	8,93
V. Nitriersäure B 3 Stunden 20° . .	165,0	12,43	—	—	152,3	11,28	152,9	11,48	147,1	10,85	122,8	10,21
VI. Nitriersäure B 2 Stunden 40° . .	163,2	12,58	—	—	153,2	11,47	152,9	11,36	145,1	11,02	118,0	10,18
VII. Nitriersäure C 2 Stunden 10° . .	176,5	13,56	—	—	—	—	166,6	12,61	165,4	12,57	158,1	12,49
VIII. Nitriersäure C 2 Stunden 10° . .	173,5	13,31	—	—	166,7	12,59	168,5	12,87	169,9	13,12	155,1	12,36
IX. Nitriersäure C ½ Stunde 30° . .	—	—	—	—	—	—	—	—	159,8	12,65	151,6	12,31

auf Nitrocellulose, auf der Ordinate die prozentuale Zunahme der Cellulose bei der Nitrierung, bezogen auf absolute trockene Cellulose, aufgetragen. Die Schnittpunkte der durch die zugehörigen Punkte gezogenen Parallelen ergeben die eingezeichnete Kurve. Aus diesem Koordinatensystem ist nun schon ohne weiteres die zum Stickstoffgehalt einer Nitrocellulose gehörige theoretische, prozentuale Zunahme, die die angewandte Cellulose aufweisen müßten, ablesbar.

Um den exakten mathematischen Ausdruck zu finden, haben wir die Parametergleichung der Kurve aufgestellt.

$$y = \frac{z \cdot b \cdot 100}{a}, \qquad x = \frac{z \cdot c \cdot 100}{a + b \cdot z},$$

$$z = \frac{a\,y}{100 \cdot b}, \qquad z = \frac{a \cdot x}{100\,c - b\,x}.$$

$$\frac{a\,y}{100 \cdot b} = \frac{a\,x}{100\,c - b\,x},$$

$$y = \frac{100\,b\,x}{100\,x - b\,x}, \qquad x = \frac{100\,c\,y}{100\,b + y}.$$

a = Molekulargewicht der Cellulose,
b = „ der Zunahme,
c = Atomgewicht des Stickstoffes,
x = Stickstoffgehalt in %, bezogen auf Nitrocellulose,
y = Prozentuale Zunahme der angew. Cellulose, bezogen auf Cellulose.

Setzt man die Konstanten a, b und c, bezogen auf das Cellulosemolekül $C_6H_7O_2(OH)_3$, ein, so ergeben sich folgende einfache Ausdrücke:

$$y = \frac{4500\,x}{1400 - 45\,x}, \qquad x = \frac{1400\,y}{4500 + 45\,y}.$$

Mit Hilfe dieses mathematischen Ausdruckes ist es möglich, aus dem Stickstoffgehalt einer Nitrocellulose ihre prozentuale theoretische Ausbeute zu errechnen.

$$\text{Prozent. theor. Ausbeute} = 100 + y.$$

Die folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 2) gestatten einen guten Vergleich der gefundenen mit den theoretischen Ausbeuten.

Auf der Ordinate wurden die prozentualen Gewichtszunahmen der Cellulose, bezogen auf absolut trockene Cellulose eingetragen, auf der Abszisse die Zellstoffe (B = Baum-

wolle I; 3, 4, 6, 7 = Holzzellstoffe, vgl. S. 116; St = Strohzellstoff) geordnet nach steigendem Pentosangehalt.

Graphische Darstellung.

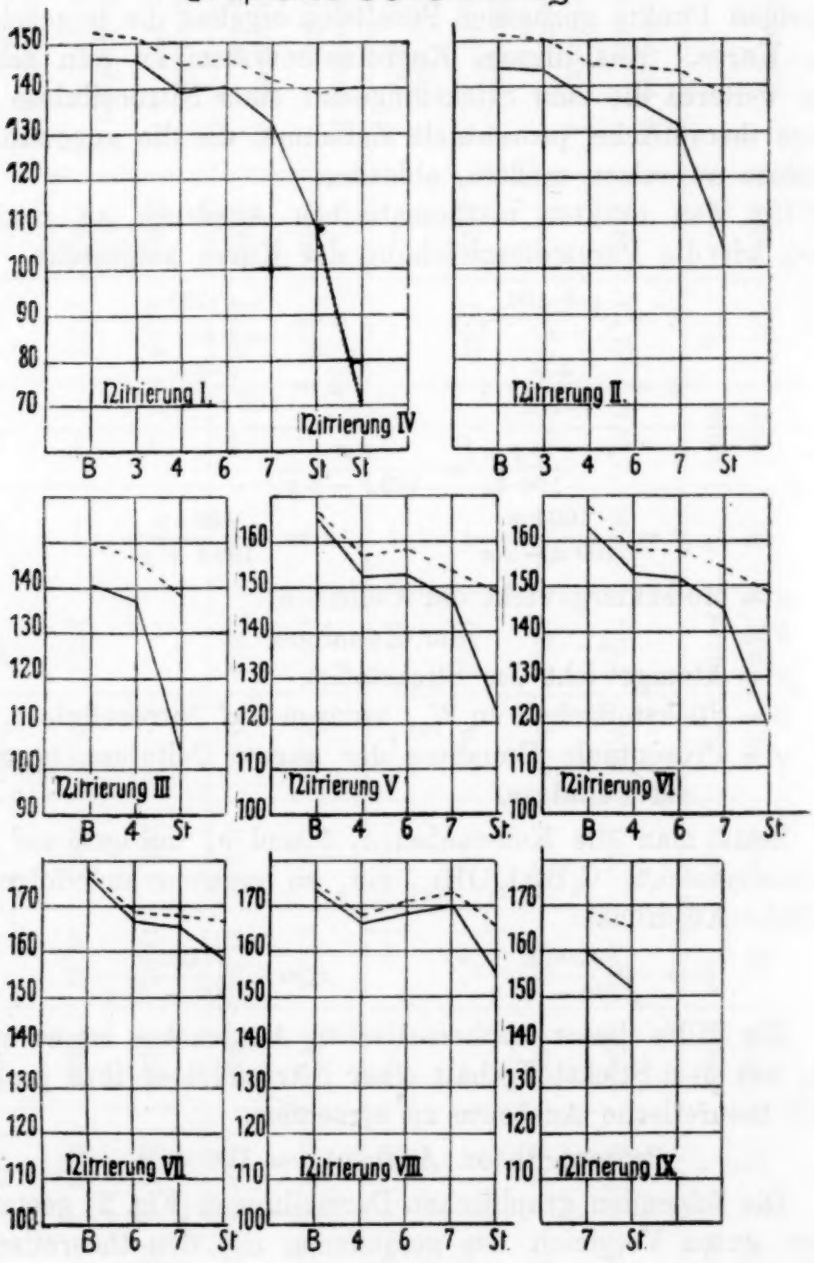


Fig. 2.

Aus der fallenden Linie der theoretischen Ausbeuten (gestrichelte Linie) ist ersichtlich, daß bei gleichen Nitrier-

bedingungen bei Baumwolle ein höherer Stickstoffgehalt erzielt wird, als bei Holzzellstoffen[1]), denn die theoretische Ausbeute ist nach der oben ausgeführten Ableitung eine Funktion des Stickstoffgehaltes. Andererseits ersieht man deutlich, daß bei allen Nitrierbedingungen mit steigendem Pentosangehalt der Zellstoffe die Ausbeuten schlechter werden, die Linie der gefundenen Ausbeuten (ausgezogene Linie) ist von der Linie der theoretischen Ausbeute am weitesten entfernt bei den Zellstoffen mit hohem Pentosangehalt.

Vergleicht man die einzelnen graphischen Darstellungen miteinander, so beobachtet man, daß die Linie der theore-

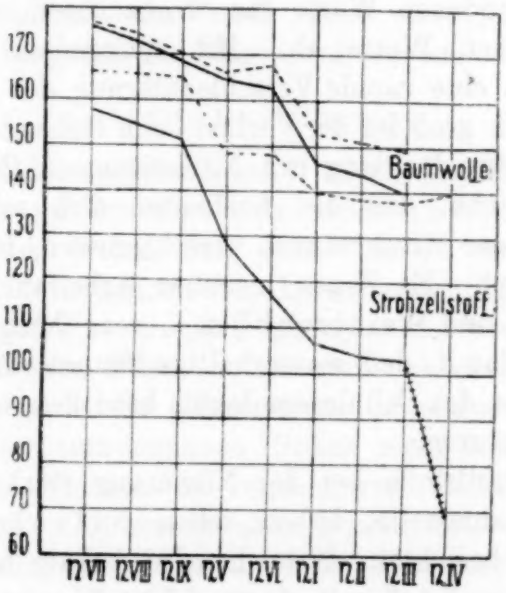


Fig. 3.

tischen Ausbeute von der Linie der gefundenen Ausbeute weiter entfernt ist bei den Nitriersäuren mit hohem Wassergehalt (z. B. Säure A), daß beide Linien dagegen nahe aneinander liegen bei der Nitriersäure mit geringem Wassergehalt (Säure C).

Der Einfluß der Nitrierbedingungen auf die Ausbeuten aus den verschiedenen Zellstoffen geht noch deutlicher aus der vorstehenden graphischen Darstellung hervor (Fig. 3).

[1]) Wir bestätigen damit die gleiche Beobachtung von Schrimpff, Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen, S. 121 u. 150 (1919).

Hier sind auf der Ordinate wieder die prozentualen Gewichtszunahmen der Cellulose, auf der Abszisse die verschiedenen Nitrierbedingungen nach ihrem stärksten Einfluß auf die Ausbeute geordnet.

Es sind die theoretischen und die gefundenen Ausbeuten der Baumwolle und des Strohzellstoffes eingetragen.

Die Linien der gefundenen Werte für Baumwolle (ausgezogene Linie) liegt der Linie der theoretischen Werte (gestrichelte Linie) bei der Nitriersäure C sehr nahe; mit steigendem Wassergehalt und steigender Temperatur der Nitrierung sinkt sie aber mehr und mehr. Weitaus stärker weicht die Linie der gefundenen Werte für Strohzellstoff von der Linie der theoretischen Werte ab. Mit steigendem Wassergehalt der Säure tritt eine rapide Verschlechterung der Ausbeute ein. Außerordentlich groß ist der Verlust beim Behandeln des Strohzellstoffes 48 Stunden lang mit Nitriersäure A (Nitrierung IV).

Die Tatsache, daß die Ausbeuten sich mit steigendem Wassergehalt der Nitriersäuren verschlechtern, ist bereits allgemein bekannt. Es liegen hierüber Arbeiten von Vieille, Will, Lunge und Weintraub[1]) u. a. vor. Man erklärt diese Beobachtung damit, daß wasserhaltige Säuren stärkeren hydrolytischen Abbau des Cellulosemoleküls bewirken, als die wasserarmen Nitriersäuren.

Daß Holzzellstoffe bei der Nitrierung stärker angegriffen werden als Baumwolle, haben schon Nitzelnadel[2]) und Schrimpff[3]) berichtet. Nitzelnadel bekam bei der Nitrierung von Strohzellstoff mit einem 0,5% Wasser enthaltenden Nitriergemisch nach 24 stündiger Nitrierung eine Ausbeute von nur 91,4% (bezogen auf absolut trockene Cellulose). Er hat den Pentosangehalt des Strohzellstoffes nicht bestimmt, doch ist anzunehmen, daß er wie immer bei diesem Stoff ein hoher war. Schrimpff bestätigt auch die allgemeine Tendenz, daß Holzzellstoffe schlechtere Ausbeuten ergeben als Baumwolle. Er schreibt dies dem Umstande zu, daß „infolge der langen Kochdauer beim Aufschließungsprozeß ein weitgehender Ein-

---

[1]) Vgl. Escales, Die Schießbaumwolle S. 161.
[2]) Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 7, 257 (1912).
[3]) Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoff S. 147.

griff in das Cellulosemolekül stattgefunden hat". Insbesondere berichtet er auch, daß er bei einem Mitscherlich- und Aspe-Zellstoff mit hohem Pentosangehalt auffällig kleine Ausbeuten erhielt. Nach seiner Meinung ist der Pentosangehalt der Zellstoffe jedoch nicht die Ursache, da er bei einem Natronzellstoff mit ähnlich hohem Pentosangehalt verhältnismäßig hohe Ausbeuten erhielt.

Dadurch wird jedoch die von uns beobachtete Tatsache, daß gerade die Zellstoffe mit hodem Pentosangehalt durchaus regelmäßig die schlechtesten Ausbeuten ergeben, nicht erklärt.

Wir stellten daher die folgenden Untersuchungen über den Pentosangehalt der nach den verschiedenen Nitrierbedingungen hergestellten Nitrocellulosen an.

b) Die Denitrierung.

Die unter den verschiedenen Nitrierbedingungen erhaltenen Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung, wie im ersten Teil dieser Arbeit berichtet wurde, denitriert. Die fortschreitende Denitrierung wurde durch die Prüfung weniger Fasern mit Diphenylaminschwefelsäure überwacht. Zeigte die Faser keine oder nur eine blasse Blaufärbung, so wurde die Denitrierung abgebrochen. Da sich das Gewicht der entnommenen Proben nicht kontrollieren ließ, konnten die Ausbeuten an regenerierter Cellulose nicht bestimmt werden. Es wurde aber beobachtet, daß stickstoffarme Nitrocellulosen, also die mit Nitriersäure A oder B hergestellten, den Salpetersäurerest viel leichter abspalteten, als die durch Nitrieren mit Säure C erhaltenen Produkte.

c) Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen.

Die Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen wurde nach Tollens durchgeführt.

Dabei machten wir die zunächst überraschende Beobachtung, daß regenerierte Baumwolle und regenerierter Holzzellstoff 3, also die Zellstoffe mit ursprünglich sehr niedrigem Pentosangehalt, einen höheren Pentosangehalt aufwiesen als die gleichen Zellstoffe vor der Nitrierung. So enthielt die Baumwolle 0,62% Pentosane, nach der Nitrierung mit Nitriersäure A jedoch 1,25%. Erst nachdem der Furfurolphloro-

glucidniederschlag nach der von Tollens und Ellet[1]) vorgeschlagenen Methode mit Alkohol extrahiert worden war, zeigten beide Pentosanwerte, vor und nach der Nitrierung, gute Übereinstimmung. Die denitrierte Cellulose bildete also bei der Pentosanbestimmung einen größeren Anteil von in Alkohol löslichem Phloroglucid. Dieser Anteil war nach der Nitrierung mit viel Wasser enthaltendem Nitriergemisch, A oder B, größer, als nach der Nitrierung mit dem wenig Wasser enthaltenden Nitriergemisch C.

In der Literatur werden als in Alkohol löslich Methyl- und Oxymethylfurfurolphloroglucid bezeichnet. Über ihre Entstehung wird noch diskutiert.

Lenze, Pleus und Müller[2]) berichten, daß Oxycellulose bei der Furfuroldestillation ein „in kaltem Alkohol von 80% spielend restlos lösliches Phloroglucid (wahrscheinlich verunreinigtes Methylfurfurolphloroglucid)" ergibt. Sie benutzen diese Beobachtung als Kriterium für die Reiheit der Oxycellulose.

Unsere Beobachtung fände durch die in der Literatur schon öfter erwähnte Annahme, daß bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Nitriersäuren immer Oxycellulosen entstehen, eine genügende Erklärung, wenn nicht Heuser und Stöckigt[3]) zu ganz anderen Ergebnissen als Lenze und seine Mitarbeiter gekommen wären. Sie stellten fest, daß Oxycellulose nicht Methylfurfurol abspaltet, sondern Furfurol, also ein alkoholunlösliches Phloroglucid liefert. Die Bildung von Methylfurfurol sei nicht anzunehmen, da dieses von Tollens und Ellet lediglich als Spaltprodukt des Methylpentosans festgestellt sei. Wohl aber sei es möglich, daß Oxymethylfurfurol, das bei der Destillation von Hexosen mit Salzsäure entsteht, gebildet würde. Sie nehmen als Quelle für die Bildung von Oxymethylfurfurol Hydrocellulose, dextrinartige Substanzen und Glucose an. Die Bildung dieser Stoffe sei nach der von Lenze, Pleus und Müller angewandten Methode zur Bestimmung der Oxycellulose offenbar eher gegeben.

---

[1]) Journ. f. Landw. **53**, 13 (1905).
[2]) Dies. Journ. [2] **101**, 213 (1920—1921).
[3]) Heuser u. Stöckigt, Cellulosechemie **3**, 61 (1922).

Wir können also die Tatsache der erhöhten Bildung eines in Alkohol löslichen Phloroglucids bei der Pentosanbestimmung der denitrierten Nitrocellulosen damit erklären, daß bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Säuren, ganz allgemein gesagt,

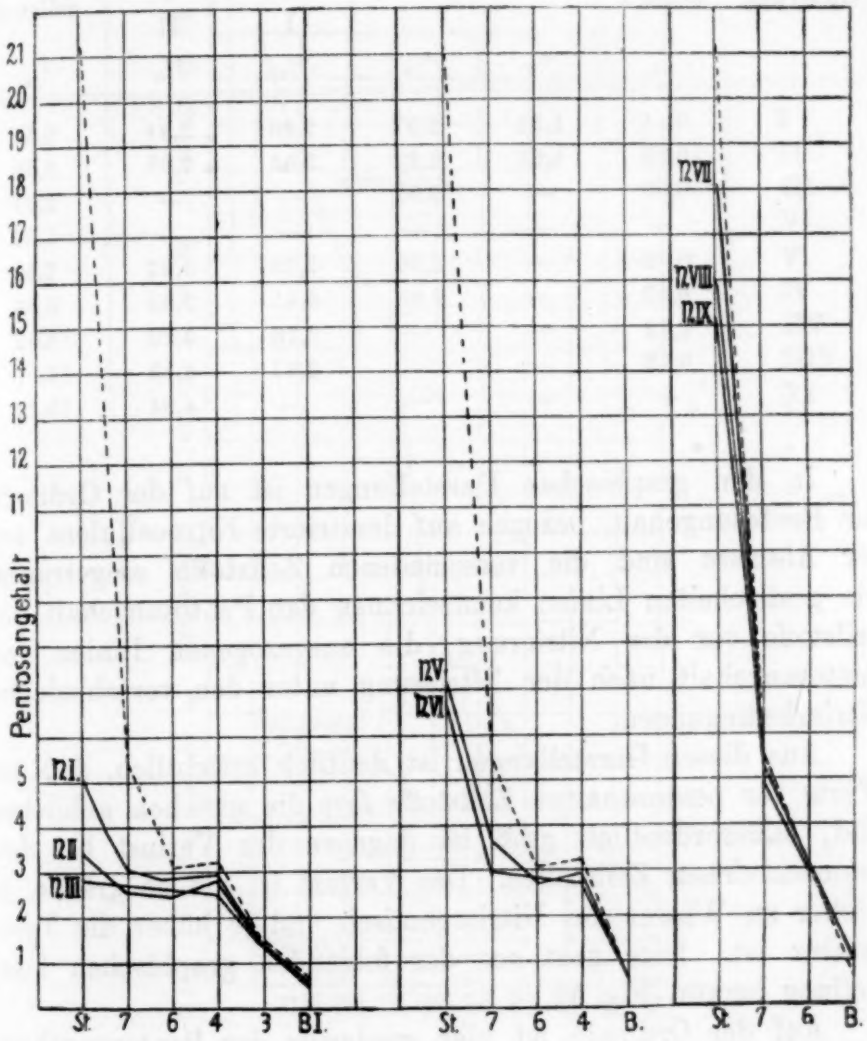


Fig. 4.

Abbauprodukte der Cellulose entstanden sind, die Methylfurfurol liefern und dadurch einen erhöhten Pentosangehalt vortäuschen. Zu den genaueren Resultaten gelangt man erst, nachdem der in Alkohol lösliche Teil des Phloroglucids extrahiert worden ist. Die Pentosanwerte der regenerierten Cellu-

losen sind in der folgenden Tabelle und in der graphischen Darstellung (Fig. 4) zusammengestellt.

Nitrierung	Baumwolle I	Holzzellstoff 3	4	6 I	7 II	Strohzellstoff
	%	%	%	%	%	%
I	0,61	1,51	2,97	2,90	2,94	5,17
II	0,56	1,61	2,82	2,54	2,65	3,58
III	0,63	—	2,52	—	—	2,81
IV	—	—	—	—	—	1,94
V	0,69	—	2,90	2,75	3,67	7,30
VI	0,62	—	2,83	2,81	2,98	6,86
VII	0,72	—	—	3,18	5,28	18,62
VIII	0,63	—	—	2,97	5,13	15,91
IX	—	—	—	—	4,84	15,17

In den graphischen Darstellungen ist auf der Ordinate der Pentosangehalt, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, auf der Abszisse sind die verschiedenen Zellstoffe eingetragen. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Pentosangehalt der Zellstoffe vor der Nitrierung, die ausgezogenen Linien den Pentosangehalt nach der Nitrierung unter den verschiedenen Nitrierbedingungen.

Aus diesen Darstellungen ist deutlich ersichtlich, daß die Werte für pentosanarme Zellstoffe fast die gleichen geblieben sind, außerordentlich groß ist dagegen der Verlust bei den pentosanreichen Zellstoffen. Der Verlust ist um so größer, je reicher an Wasser das Nitriergemisch und je höher die Temperatur ist. Dies geht aus der folgenden graphischen Darstellung hervor (Fig. 5).

Auf der Ordinate ist hier wiederum der Pentosangehalt, auf der Abszisse sind jedoch die verschiedenen Nitrierbedingungen eingetragen. Es sind die Linien für Strohzellstoff, Holzzellstoffe 7 und 6 sowie für Baumwolle eingezeichnet. Die Linie des Strohzellstoffes gibt deutlich den enormen Verlust an Pentosanen unter den verschiedenen Nitrierbedingungen wieder, ferner das sprunghafte Abnehmen bei Änderung der Zusammensetzung des Nitriergemisches. Weitaus geringer ist

dagegen der Abbau der Pentosane beim Holzzellstoff 7; Holzzellstoff 6 und Baumwolle enthalten nach allen Nitrierungen fast die gleichen Mengen Pentosane, wie aus der fast horizontal verlaufenden Linie hervorgeht. Warum ist nun gerade bei

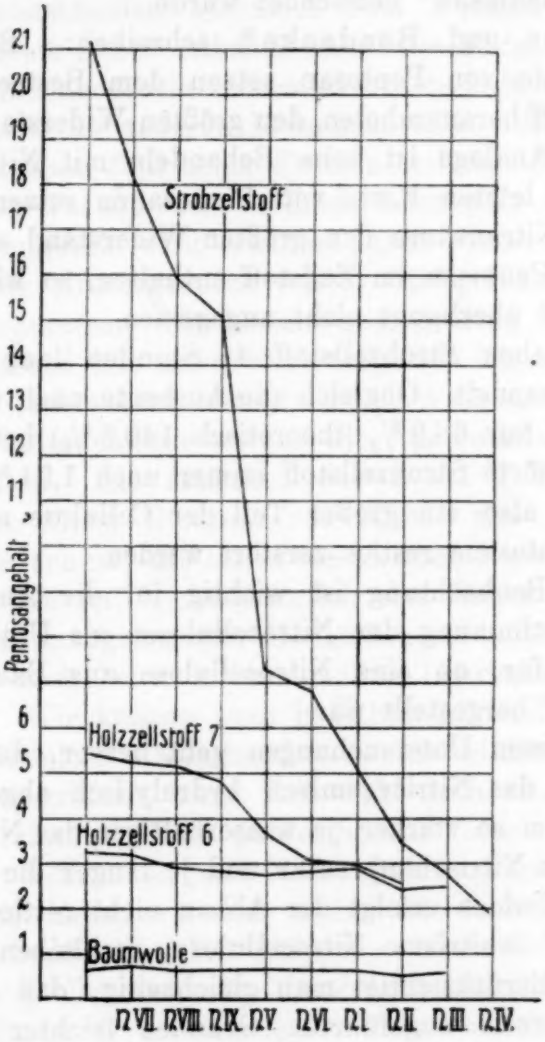


Fig. 5.

den Zellstoffen mit wenig Pentosangehalt die Nitriersäure ohne Einfluß auf den Pentosangehalt? Es scheint uns das entsprechende Verhalten der Nitriersäure, wie das der Natronlauge pentosanhaltigen Zellstoffen gegenüber vorzuliegen. Schwalbe[1]),

[1]) Dies. Journ. [2] **100**, 19 (1920).

Heuser[1]) und auch Lenze[2]) und ihre Mitarbeiter berichten nämlich, daß es nicht möglich ist, die Pentosane mit Natronlauge quantitativ aus den Zellstoffen herauszulösen. Es verbleibt stets ein wenn auch geringer Rest, der von Schwalbe als „Orthopentosan" bezeichnet wurde.

Heuser und Boedecke[3]) schreiben: „Besonders die letzten Reste von Pentosan setzen dem Bestreben, sie aus dem Zellstoff herauszuholen, den größten Widerstand entgegen." Ganz das Analoge ist beim Behandeln mit Nitriersäure der Fall. Die letzten Reste von Pentosanen setzen dem Abbau durch die Nitriersäure den größten Widerstand entgegen. Ist nur wenig Pentosan im Zellstoff enthalten, so wird dieser geringe Anteil überhaupt nicht angegriffen.

Wir haben Strohzellstoff 48 Stunden lang mit Nitriersäure A behandelt. Obgleich die Ausbeute nach dieser extrem langen Zeit nur 68,9 % (theoretisch 140,3 %) betrug, enthielt der regenerierte Strohzellstoff immer noch 1,94 % Pentosane. Eher wird also ein großer Teil der Cellulose abgebaut, als daß die Pentosane restlos zerstört werden.

Diese Beobachtung ist wichtig für die Auswertung der Pentosanbestimmung der Nitrocellulosen als Unterscheidungsmethode dafür, ob eine Nitrocellulose aus Baumwolle oder Holzzellstoff hergestellt war.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß die Pentosane durch das Nitriergemisch hydrolytisch abgebaut werden und zwar um so stärker, je wasserhaltiger das Nitriergemisch, je höher die Nitriertemperatur und je länger die Einwirkungsdauer ist. Jedoch erfolgt der Abbau nicht restlos; etwa 2 %, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, verbleiben stets in der Cellulose. Berücksichtigt man gleichzeitig, daß die Zellstoffe aus den bereits angeführten Gründen leichter hydrolytisch spaltbar sind als die Baumwolle, so scheint uns mit diesen beiden Faktoren eine ausreichende Erklärung für die verhältnismäßig geringen Ausbeuten der Holz- und insbesondere der Strohzellstoffe bei der Nitrierung gegeben.

---

[1]) Z. f. angew. Chem. **31**, 99 (1918).
[2]) Dies. Journ. [2] **101**, 213 (1921—1922).
[3]) Z. f. angew. Chem. **34**, 461 (1921).

VI. Über Trübungserscheinungen der Nitrocelluloselösungen.

Allgemeines über die Löslichkeit der Nitrocellulose.

Wir unterscheiden technisch zwei Formen der Nitrocellulose, eine in Äther–Alkohol unlösliche Form, die Sprengwolle, und eine andere in diesem Gemisch lösliche Form, die Kollodiumwolle. In anderen Lösungsmitteln, z. B. Amylacetat, Essigester, Aceton, sind beide Formen löslich. Die Lösungen sind durchweg Pseudo- oder kolloide Lösungen.

Die Sprengwolle wird erhalten durch Nitrieren der Cellulose mit einem Nitriergemisch von 5—10 % Wassergehalt bei niederer Temperatur. Sie besteht zum größten Teil aus Trinitrocellulose und hat einen Stickstoffgehalt bis zu 13,91 %.

Durch Nitriersäuren mit 12—20 % Wassergehalt und bei höherer Nitriertemperatur werden die sogenannten Kollodiumwollen erhalten. Sie enthalten nur 9—11 % Stickstoff und bestehen aus einem Gemisch von Mono- und Dinitrat der Cellulose. Jedoch ist, wie schon von anderen Forschern hervorgehoben worden ist, nicht lediglich der Stickstoffgehalt der Nitrocellulosen maßgebend für die Löslichkeit in Äther–Alkohol, obgleich das noch heute in so manchem Lehrbuch der Chemie zu lesen ist. Wir kennen auch in Äther–Alkohol lösliche Trinitrate der Cellulose. Doch handelt es sich bei diesen scheinbar stets um angegriffene, zum Teil wohl auch schon stark abgebaute Cellulosen. Eine ausreichende Theorie für die Erklärung der Löslichkeit der Nitrocellulosen, insbesondere in Äther–Alkohol haben wir noch nicht. Es scheint, als ob die Zahl der vorhandenen O_2NO-Gruppen, vielleicht in Verbindung mit erhalten gebliebenen oder durch hydrolytische Aufspaltung neu geschaffenen Hydroxylgruppen ausschlaggebend für die Löslichkeit in Äther–Alkohol ist.[1])

Technisch sind für die Gewinnung löslicher Produkte die Zusammensetzung des Nitriergemisches, die Nitriertemperatur und die Vorbehandlung der Cellulose von Bedeutung. Je stärker der Abbau der Cellulose vor und während der Nitrierung, desto eher entstehen lösliche Nitrocellulosen. Durch

[1]) Sproxton, Kolloidztschr. 28, 225 (1921).

die gleichen Faktoren wird die Viscosität der Lösungen erniedrigt.[1])

1. Dispersitätsgrad der Nitrocellulose.

Fragen wir zunächst: welche Ursachen können Trübungen in Nitrocelluloselösungen hervorrufen? Von vornherein ist daran festzuhalten, daß jede Nitrocelluloselösung „trübe" ist; sie ist eine kolloide Lösung, also inhomogen; sie zeigt das Tyndallphänomen. Je größer die Teilchen, desto auffälliger wird das Tyndallphänomen wahrnehmbar. Überschreiten die Teilchen die kolloide Größenordnung (1 μ), so machen sie sich schon im auffallenden Licht als Trübung bemerkbar. Derartige Trübungen werden also lediglich durch den Dispersitätsgrad verursacht.

2. Alkaligehalt der Nitrocelluloselösung.

Versetzt man eine Lösung von Nitrocellulose mit einer Spur von Säure, so bleibt die Lösung klar. Wir haben zu Nitrocelluloselösungen ganz wenig Alkalilauge zugesetzt. Die Lösung trübte sich rasch und flockte schließlich zum Teil aus. Spuren von Alkali können also die Trübung von Nitrocelluloselösungen bewirken.

3. Fremdbeimengungen.

Daß Fremdbeimengungen, insbesondere in dem betreffenden Lösungsmittel unlösliche Bestandteile, wenn sie in feiner Verteilung in der Lösung enthalten sind, Trübungen ergeben, liegt auf der Hand. So können getrübte Lösungen durch mineralische Bestandteile, durch nicht nitrierte Cellulose, sowie durch hochnitrierte, in Äther–Alkohol unlösliche Nitrocellulose u. a. m. verursacht sein.

Es versteht sich von selbst, daß diese getrübten Lösungen auch trübe Filme oder Lacke ergeben. Oft aber wurde beobachtet, daß durchaus klare Lösungen getrübte Lacke bildeten.

---

[1]) Leysieffer, Kolloidchem. Beihefte 10, 174; Piest, Z. f. angew. Chem. 24, 965 (1911); Berl und Klay, Z. f. das ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907).

4. Wassergehalt der Lösungen.

Die Ursache kann einmal ein gewisser Wassergehalt der Nitrocelluloselösungen sein. Wir haben zu einer äther–alkoholischen Kollodiumlösung aus einer Bürette tropfenweise Wasser zufließen lassen. Nach jeder Wasserzugabe haben wir wenige Tropfen der Lösung auf einer Glasplatte eintrocknen lassen. Wir konnten so eine durchaus kontinuierliche Zunahme der Trübung der entstandenen Lackhäutchen feststellen. Zunächst waren die Filme klar, die folgenden zeigten einen leichten bläulichen Schleier. Aus wasserreichen Lösungen schied sich die Nitrocellulose schließlich als undurchsichtige, weiße Masse ab.

Die gleiche Beobachtung machten wir mit Alkohol–Aceton-Nitrocelluloselösungen.

Ganz anders verhielten sich jedoch in Amylacetat gelöste Nitrocellulose. Hier konnte der Wasserzusatz so hoch sein, daß die Lösung eine milchig-weiße Emulsion bildete, stets waren die Filme nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ganz klar.

Das unterschiedliche Verhalten ist aus der Dampfspannung der verschiedenen Lösungsmittel zu erklären. Bei Äther–Alkohol, Aceton–Alkohol ist sie größer als beim Wasser. Zunächst wird also das Lösungsmittel verdunsten, die Konzentration des Wassers wird immer größer, bis sie schließlich die Ausflockung der Nitrocellulose und damit die Trübung verursacht. Amylacetat hat jedoch eine kleinere Dampfspannung als Wasser. Zunächst wird also in diesem Falle das Wasser verdunsten, die Lösung klärt sich; ist das Lösungsmittel verdunstet, so verbleibt ein klares Kollodiumhäutchen.

Die bisher genannten Ursachen für Trübungserscheinungen kommen sowohl für Baumwolle- wie für Holzzellstoffnitrocellulosen in Betracht. Sie erklären also nicht, warum gerade die Holzzellstoffe so leicht Trübungserscheinungen zeigen. Wir hatten bereits festgestellt, daß sich die Baumwolle vom Holzzellstoff im wesentlichen dadurch unterscheidet, daß die Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren stärker angegriffen worden sind, und daß sie einen höheren Pentosangehalt aufweisen als die Baumwolle.

Es sollte nun der Einfluß dieser beiden Faktoren auf die Trübung der Nitrocelluloselösungen und Filme untersucht werden.

5. „Angegriffene Cellulose."

Wir nitrierten eine Baumwollcellulose, die 4 Stunden lang mit einer 10 prozentigen Natriumsulfitlösung gekocht und sodann 3 Stunden in einer geschlossenen Flasche auf 150° erhitzt war, mit der Nitriersäure B bei 40°. Die Nitrocellulose hatte 9,23 % Stickstoff; sie war in Äther–Alkohol, auch in Amylacetat leicht und klar löslich. Die Lösung zeigte nur geringe Viscosität; auf eine Glasplatte gegeben ergaben sowohl die äther–alkoholische, als auch die Lösung in Amylacetat matte, sehr spröde Filme. Durch diese Vorbehandlung stark angegriffene Cellulosen liefern also schlechte Filme.

6. Der Pentosangehalt der Nitrocellulose.

Nunmehr sollte festgestellt werden, ob auch der Pentosangehalt der Nitrocellulosen von Einfluß auf die Trübungen der Lösungen und Filme sei. Auf Grund des Literaturstudiums schien diese Frage bejaht werden zu müssen. Will und Lenze[1]) nitrierten Holzgummi, der ja nach Koch zum größten Teil aus Pentosanen besteht, und stellten fest, daß Nitroholzgummi in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose unlöslich ist. Ja sie gehen sogar so weit, dieses Verhalten als eine Trennungsmethode von Nitropentosanen und Nitrocellulose vorzuschlagen.

Die Feststellung, daß Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich seien, erschien recht überraschend. Nach Analogie zu den Abbauprodukten der Cellulose sollte man vielmehr erwarten, daß die Nitropentosane recht leicht und dünnflüssig löslich sein würden.

Wir stellten mit den oben beschriebenen, verschieden pentosanhaltigen Nitrocellulosen gleichprozentige Lösungen in Amylacetat her. Von diesen Lösungen gaben wir wenige Tropfen auf eine Glasplatte und verglichen die entstandenen Filme. Die mit Nitriersäure A und B hergestellten Nitrocellulosen aus Baumwolle, Holzzellstoff 3, 4 und 6 zeigten

---

[1]) Will und Lenze, Ber. 31, 68 (1898).

klare Lösungen und ergaben gute Filme. Wenn auch die Filme aus Baumwolle fester und glänzender erschienen als die der Holzzellstoffe, so konnten doch Trübungen bei den letzteren nicht beobachtet werden.

Die unter gleichen Nitrierbedingungen hergestellten Nitrocellulosen aus Holzzellstoff 7 und Strohzellstoff zeigten trübe Lösungen und getrübte Filme.

Mikroskopische Untersuchung der Filme.

Nachdem die Lösungen mit wenig in Alkohol gelöstem Fuchsin angefärbt worden waren, konnte festgestellt werden, daß die Filme aus Nitrocellulosen der Baumwolle und Holzzellstoff 3, 4 und 6 auch bei mikroskopischer Betrachtung durchaus klar erschienen. In den Filmen aus Holzzellstoff 7 und Strohzellstoff konnten jedoch deutlich einzelne Cellulosefasern, die zum Teil quer zur Faserlängsachse aufgespaltet waren, festgestellt werden. Außerdem war das ganze Gesichtsfeld mit außerordentlich feinen, dunklen Teilchen übersät. Daß die Lösungen der letztgenannten Nitrocellulosen noch ungelöste Cellulosefasern enthalten, läßt sich unter Berücksichtigung der bereits mitgeteilten Wahrnehmung bei der Bestimmung der „nicht nitrierten Bestandteile“ leicht erklären.

Wir erwarteten nunmehr, daß die oben beschriebene, durch Nitriersäure C hergestellte Strohzellstoffnitrocellulose mit 18,62 % Pentosangehalt (bezogen auf denitrierte Cellulose) ganz besonders trübe Lösungen in Amylacetat oder Essigester geben würde. Dies trat jedoch nicht ein. Die Lösungen waren leicht getrübt, doch stand die Trübung durchaus in keinem proportionalen Verhältnis zu dem abnorm hohen Pentosangehalt. Aus dieser verhältnismäßig klaren Lösung hergestellte Filme waren jedoch milchig undurchsichtig.

Mit der Annahme, daß die Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich sind, war die Beobachtung der klaren Löslichkeit einer etwa 18 % Pentosane enthaltenden Nitrocellulose nicht in Einklang zu bringen. Wir schritten darum zur Herstellung reiner Nitropentosane, um diese Verhältnisse bei der reinen Substanz zu untersuchen.

VII. Über Nitroholzgummi und Nitroxylan.

1. Darstellung des Holzgummis.

Zur Darstellung des Holzgummis wurde gebleichter Strohzellstoff mit 15 prozent. Natronlauge $^3/_4$ Stunden lang erwärmt, vom Strohzellstoff abfiltriert, das braune Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und der Holzgummi mit Alkohol ausgefällt. Das erhaltene Produkt war ein lockeres, gelblich-weißes Pulver. Die Ausbeute betrug 26 % des angewandten Strohzellstoffes, der Aschegehalt 0,62 %.

2. Nitrierung des Holzgummis.

Über die Nitrierung von Holzgummi ist in der Literatur nur wenig bekannt. Es liegen eine Mitteilung von R. Bader[1]) und eine weitere, die schon erwähnt wurde, von Will und Lenze[2]) vor.

In beiden Fällen wurde jedoch der Holzgummi zuerst in konzentrierte Salpetersäure eingetragen und dann entweder direkt oder nach Vermischen mit Schwefelsäure in Wasser gegossen.

Da es uns in erster Linie darauf ankam, festzustellen, wie die Pentosane sich bei einer in der Technik üblichen Nitrierung verhalten, kamen diese beiden Arbeitsweisen zunächst nicht in Betracht. Wir versuchten vielmehr eine Nitrierung mit den erwähnten drei Nitriergemischen durchzuführen. Das zarte, lockere Holzgummipulver wurde in der Nitriersäure unter gutem Rühren suspendiert und die Säure bei verschiedener Temperatur eine halbe Stunde lang einwirken gelassen. Durch Filtration ließ sich die feine Suspension von der Nitriersäure nicht trennen; sie wurde darum in Eiswasser eingetragen. Das sich ausscheidende Nitroprodukt wurde auf einem Filter gesammelt, es trocknete auf einem Tonteller zu einer festen hornartigen Masse zusammen. Solche hornartige Massen aber reagieren in jeder Beziehung außerordentlich träge. Es wurde darum versucht, das Nitroprodukt in lockerem Zustand zu erhalten. Wir erreichten dies dadurch, daß wir bei Wieder-

[1]) Chem.-Ztg. **19**, 56 (1895).
[2]) Ber. **31**, 68 (1898).

holung der Nitrierung nach der Filtration aus dem Produkt mit Alkohol das Wasser verdrängen und, nachdem der Alkohol verdunstet war, das Produkt in absolutem Äther suspendieren. Auf diese Weise erhielten wir das Nitrierprodukt als lockeres, zartes Pulver.

Die Ausbeuten waren ganz schlecht. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Nitrierzeit	Nitriertemperatur	Nitriergemisch A	Nitriergemisch B	Nitriergemisch C
½ Stde.	20°	5,75 %	8,5 %	50,75 %
	40°	0,0 „	0,0 „	21,5 „
	60°	0,0 „	0,0 „	0,0 „

Bei der Nitrierung mit Nitriergemisch A und B wurde bei 40° überhaupt kein Nitroprodukt erhalten, bei 60° trat in allen Fällen vollständige Zersetzung unter Bildung roter Stickoxyddämpfe ein. Der Holzgummi wird in jedem Fall stark abgebaut. Diese Beobachtung steht in gutem Einklange mit dem starken Abbau der Pentosane bei der Nitrierung pentosanreicher Zellstoffe.

Der Stickstoffgehalt des bei 20° mit Nitriersäure B erhaltenen Produktes betrug nur 5,79 %, des mit Nitriersäure C erhaltenen Produktes 7,24 %. Nunmehr wurde eine Nitrierung mit Nitriersäure C bei minus 10° und 0° ausgeführt:

	Nitriersäure C ½ Stde. − 10°	Nitriersäure C ½ Stde. 0°
Ausbeute	107,5 %	113,2 %

Die Ausbeute war bedeutend besser, doch hat auch in diesem Falle Abbau stattgefunden. Der Stickstoffgehalt betrug 8,30 % und 8,80 %.

3. Lösungsversuche.

Zu diesen Versuchen wurden nur Holzgumminitroprodukte verwendet, die als lockere Pulver erhalten worden waren. Es zeigte sich, daß durch Nitriersäure A oder B hergestellte Produkte in Äther–Alkohol oder Amylacetat nur wenig löslich

waren. Der von den Lösungen abfiltrierte Rest enthielt nur wenig Stickstoff.

Wir extrahierten darum eine durch Nitrieren bei 0° mit Nitriersäure B erhaltene größere Menge (etwa 3 g) von Nitroholzgummi mit einem Stickstoffgehalt von 6,18 % mit Amylacetat. Sodann wurde sorgfältig mit Äther–Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschen. Das zurückbleibende Produkt zeigte nur 1,39 % Stickstoff; die Ausbeute betrug 43,6 %.

Da diese niedrigen Stickstoffwerte in keinerlei theoretischem Zusammenhang mit etwa gebildeten Nitroprodukten stehen, nehmen wir an, daß ein großer Teil des bei der Nitrierung mit wasserhaltigen Säuren hergestellten Produktes aus unverändertem Holzgummi besteht und nur ein kleiner Teil nitriert wurde. Daß das bei der Extraktion erhaltene Produkt nicht völlig frei von Stickstoff war, ist bei der kolloiden Natur des Holzgummis durch Adsorptionserscheinung leicht erklärlich. Die durch Nitrieren mit Nitriersäure C erhaltenen Produkte waren dagegen schon in Äther–Alkohol zum großen Teil löslich, der verbleibende Rückstand löste sich fast restlos in Amylacetat oder Essigester. Die Lösungen waren durchaus klar und sehr dünnflüssig. Bei dem Versuche, aus diesen Lösungen Filme herzustellen, wurde auf der Glasplatte aus der ätheralkoholischen Lösung nur ein weißer, schuppiger Beschlag, kein zusammenhängender Film erhalten. Aus Essigester oder Amylacetat wurden sehr trübe, matte, ganz spröde Filme erhalten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß im Gegensatz zu der Beobachtung von Will und Lenze Nitroholzgummi sehr wohl in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose löslich ist. Wie erklären sich nun die widersprechenden Versuchsergebnisse?

Will und Lenze haben den Nitroholzgummi als feste, hornartige Masse erhalten. Hornartige Produkte sind aber, wie schon betont wurde, allen äußeren Einflüssen gegenüber sehr indifferent. Dies mag wohl die Ursache sein, warum Will und Lenze eine Löslichkeit des Holzgummis nicht feststellen konnten.

Holzgummi ist ein verhältnismäßig unreines Produkt. Es enthält zum größten Teil Xylan, daneben aber auch noch Ab-

bauprodukte der Cellulose. Die oben erwähnten Untersuchungen mit Holzgummi wurden darum auch mit reinem Xylan durchgeführt.

4. Darstellung des Xylans.

Das Xylan wurde nach der von Heuser[1]) modifizierten Methode von Salkowski hergestellt. Die Ausbeute aus gebleichtem Strohzellstoff betrug 18,2%, der Aschegehalt 0,29%, der Pentosangehalt [nach Heuser[2]) berechnet] 90,32%.

5. Nitrierung des Xylans.

Eine Nitrierung des Xylans ist in der Literatur nicht beschrieben. Wir verfuhren in der gleichen Weise, wie bei der Nitrierung des Holzgummis. Das feine, rein weiße, lockere Xylanpulver wurde unter gutem Rühren bei 0° in die zehnfache Menge Nitriersäure eingetragen. Nachdem die Säure eine halbe Stunde eingewirkt hatte, wurde auf Eis gegossen, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, das Wasser mit absolutem Alkohol verdrängt und die Substanz in Äther suspendiert. So wurde das Nitroxylan als ein lockeres, weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 115,7%, der Stickstoffgehalt 8,76%.

6. Lösungsversuche mit Nitroxylan.

Mit dem Nitroxylan wurden durchaus die gleichen Erfahrungen wie mit dem Nitroholzgummi gemacht. Zu 61% war es schon in Äther–Alkohol, der Rest in Amylacetat oder Essigester löslich. Die gelösten Anteile wurden durch Eintragen der Lösung in Wasser gewonnen und Stickstoffbestimmungen durchgeführt. Der in Äther–Alkohol gelöste Teil zeigte einen Stickstoffgehalt von 7,13%, der in Essigester gelöste Teil 9,22%. Die Lösungen waren sehr dünnflüssig. Aus ihnen hergestellte Filme waren sehr spröde und bröckelig.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß für Pentosane die Nitrierbedingungen durchaus andere sind als für Cellulose.

---

[1]) Heuser u. Maria Braden, dies. Journ. [2] **103**, 91 (1922).

[2]) Schwalbe, Die chemischen Untersuchungen pflanzlicher Rohstoffe S. 63 (1920).

Eine wasserreiche Nitriersäure bewirkt in erster Linie starken hydrolytischen Abbau, ihre nitrierende Wirkung ist nur gering; wasserarme Nitriersäuren dagegen wirken weniger stark abbauend. Die Nitropentosane sind in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose löslich.

Aus diesen Versuchsergebnissen läßt sich das merkwürdige Verhalten pentosanreicher Nitrocellulosen sehr wohl erklären. Hoher Pentosangehalt der Zellstoffe schützte die Cellulosefaser vor der Nitrierung, wie aus den Bestimmungen der nicht nitrierten Cellulose hervorgeht; eine wasserhaltige Nitriersäure wirkt stark hydrolytisch abbauend auf die in der Cellulose enthaltenen Pentosane ein; zum Teil bleiben sie als nicht nitrierte Pentosane in der Nitrocellulose. Diese lösen sich dann nicht in den Lösungsmitteln für Nitrocellulose, sondern bilden feine, trübe Schleier. Bei der sogenannten „Bestimmung der nicht nitrierten Bestandteile“ aber werden die „nicht nitrierten Pentosane“ nicht mit erfaßt, da sie in der stark alkalischen kochenden Lösung leicht löslich sind.

Die Trübungen der Filme sind also teils auf nicht nitrierte Cellulose, teils auf nicht nitrierte Pentosane zurückzuführen. Die mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellten Nitrocellulosen enthalten die Pentosane als Nitropentosane. Diese sind in Lösungsmitteln für Nitrocellulose gut löslich, darum sind die Lösungen verhältnismäßig klar. Die Filme dagegen sind stark getrübt und spröde, da die Nitropentosane, ebenso wie die Abbauprodukte der Cellulose, trübe, spröde Filme liefern.

In jedem Falle ist also ein Pentosangehalt über 2—3% (bezogen auf die denitrierte Nitrocellulose) für die Bildung klarer, fester Filme oder Lacke von Nachteil.

Für die Technik halten wir den Einfluß der „angegriffenen Cellulose“ auf die Trübung der Filme oder Lacke für am bedeutungsvollsten, denn nur selten werden so pentosanreiche Nitrocellulosen, wie wir sie aus Holzzellstoff 7 und Strohzellstoff bereitet haben, zur Verarbeitung kommen.

Je größer der Nitrocellulosemolekülkomplex ist, d. h. je weniger die Cellulose, sei es durch das Aufschließungsverfahren, sei es durch die Nitrierung angegriffen worden ist, und je weniger Pentosane die Nitrocellulose enthält, desto bessere Filme oder Lacke werden erhalten.

Wir stellten darum aus Strohzellstoff, dessen Cellulose durch das Natronverfahren weniger angegriffen erscheint als die Cellulose der Sulfitzellstoffe, sogenannte α-Cellulose[1]) durch Ausziehen mit 17 prozent. Natronlauge her. Der Pentosangehalt dieses Produktes betrug 2,12 %. Diese „α-Strohzellstoffcellulose" nitrierten wir mit Nitriergemisch B 2 Stunden bei 10°. Die erhaltene Nitrocellulose hatte einen Stickstoffgehalt von 11,21 %, sie war in Amylacetat restlos klar löslich. Aus einer 10 prozent. Amylacetatlösung hergestellte Filme waren ziemlich fest, elastisch und klar.

Das unterschiedliche Verhalten der Nitrocellulose aus Baumwolle im Gegensatz zu den Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen findet durch diese Untersuchungen seine Erklärung; es ist zurückzuführen einerseits auf die Verkleinerung des Cellulosemolekülkomplexes durch das Aufschließungsverfahren, andererseits auf den Pentosangehalt der Holzzellstoffe.

Holzzellstoffe, deren Cellulose nur wenig angegriffen wurde und die einen nur geringen Pentosangehalt oder sonstige Verunreinigungen aufweisen, werden auch der Baumwolle durchaus gleichwertige, gute Filme oder Lacke liefern.

Versuchsteil.

Bei allen Cellulosebestimmungen ist es unbedingt erforderlich, durchaus gleichmäßig zu arbeiten. Fast alle Methoden sind konventionell. Die genaue Einhaltung der Bedingungen nach Vorschrift der einzelnen Verfasser ist notwendig, um vergleichbare Werte zu bekommen. Insbesondere sind Konzentrationen der angewandten Lösungen, Temperatur, Zeitdauer und Apparaturen streng inne zu halten, da anderenfalls die Ergebnisse in weiten Grenzen schwanken. Aber selbst bei straffster Durchführung dieser Angaben bildet die individuelle

---

[1]) Cross und Bevan bezeichnen den von Natronlauge nicht angegriffenen Anteil der Cellulose als α-Cellulose, den gelösten Anteil als β- und γ-Cellulose. β-Cellulose ist aus der Lösung durch Säure fällbar, während die γ-Cellulose gelöst bleibt. Researches on Cellulosis III, 23 (1912).

Arbeitsweise jedes einzelnen einen bedeutsamen Faktor. Oft erreicht man bei gewissen Bestimmungsmethoden erst nach monatelanger Einarbeitung gut übereinstimmende Werte.

I. Untersuchung der Zellstoffe und der aus diesen hergestellten Nitrocellulosen.

1. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Zellstoffe.

Zur Untersuchung standen die folgenden Zellstoffe zur Verfügung:

1. Baumwolle I, ägyptische; Kardenband, bestens gereinigt.
2. Baumwolle II, als Garn.
3. Holzcellulose, Fabrik A.
4. Holzzellstoff aus einer Celluloidfabrik B, gebleicht.
5. Holzzellstoff aus derselben Celluloidfabrik, ungebleicht.
6. Holzzellstoff, Fabrik C, weiche Faser, gebleicht.
7. Holzzellstoff, Fabrik C, harte Faser, gebleicht.
8. Strohzellstoff, gebleicht.

Die Holzcellulose 3 lag in Papierform, die Zellstoffe 4, 5, 6, 7 und 8 lagen in Pappenform vor. Die Holzzellstoffe sind aus Fichtenholz nach dem Ritter-Kellner-Verfahren, der Strohzellstoff nach dem Natronverfahren hergestellt worden.

a) Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes.

Etwa 2 g Cellulose wurden in einem Wägegläschen in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten evakuierten Exsiccator mit elektrischer Heizplatte bei einer Temperatur von 90° 2—3 Stunden lang getrocknet und dann erneut zur Wägung gebracht.

Nach dieser Zeit wurde stets eine gute Konstanz der erhaltenen Werte beobachtet. Die so getrockneten Cellulosen werden in dieser Arbeit als „absolut trockene Cellulose“ bezeichnet. Zu den übrigen Bestimmungen wurden stets lufttrockene Cellulosen verwendet. Der Wert für „absolut trockene Cellulose“ wurde, nachdem bei einer besonderen Zellstoffprobe der Feuchtigkeitsgehalt festgestellt worden war, errechnet.

Zellstoff	Einwage	Verlust	Feuchtigkeit %	Mittelwert
1. Baumwolle I	1,9982	0,1364	6,83	6,88
	2,0863	0,1443	6,92	
2. Baumwolle II	2,6430	0,2030	7,68	7,66
	2,9961	0,2286	7,63	
3. Holzzellstoff	1,7672	0,1123	6,35	6,30
	1,4734	0,0922	6,24	
4. „	2,0062	0,1324	6,60	6,60
	1,9627	0,1296	6,60	
5. „	1,7700	0,1640	9,25	9,25
	2,4209	0,2247	9,28	
	2,8379	0,2617	9,22	
6. „	1,7329	0,1391	8,07	8,12
	2,0902	0,1708	8,17	
7. „	2,0431	0,1316	6,44	6,45
	1,8972	0,1226	6,46	
8. Strohzellstoff	2,0300	0,1171	5,76	5,79
	2,1273	0,1236	5,81	

b) Bestimmung des Aschegehalts.

Die Ausführung der Bestimmung geschah mit je 10 g in der üblichen Weise; die Durchschnittsergebnisse sind bereits S. 116 mitgeteilt.

c) Bestimmung des Cellulosegehalts nach Cross und Bevan.

Die Methode beruht darauf, daß Lignin und andere Fremdstoffe der Cellulose durch Chlorgas so verändert werden, daß sie sich leicht mit 1 prozent. Natronlauge ausziehen lassen.

Wir wendeten diese Methode nur an, um festzustellen, ob die benutzten Zellstoffe noch Lignin enthielten. Der Ligningehalt gibt sich durch eine deutliche Gelbfärbung der Cellulose bei der Chlorierung zu erkennen. Es zeigte sich, daß nur der Zellstoff 5 ligninhaltig war. Alle anderen Zellstoffe blieben bei der Chlorierung rein weiß, von einer quantitativen Bestimmung wurde bei ihnen abgesehen. Der Zellstoff 5 wurde zu den folgenden Untersuchungen nicht mehr verwendet.

d) Bestimmung des Gehalts an Extraktstoffen.

Da Fett- und Wachsstoffe der Cellulose bei der Nitrierung von Nachteil sind, wurden diese Stoffe durch Extraktion der

Cellulose mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol 1:1 bestimmt. Die Durchschnittsergebnisse sind bereits auf S. 116 angegeben.

e) Bestimmung des Holzgummigehalts nach Robinoff.[1])

Etwa 2 g Cellulose wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm Natriumsulfidlösung (5 in 20 Wasser übergossen und die Lösung genau 15 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Sodann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt, die Fasermasse mit einem kleinen Büchnertrichter mit Leinenfilter gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Cellulose wurde aufgelockert, in einem Wägegläschen getrocknet und der Gewichtsverlust als Holzgummi in Rechnung gesetzt. Die Ergebnisse vgl. S. 116.

f) Bestimmung des Pentosangehalts nach Tollens und Böddener.[2])

Apparatur. Ein 300 ccm fassender Destillierkolben ist durch einen guten Kautschukstopfen, durch den ein Tropftrichter geführt ist, verschlossen. Das Destillierkolbenansatzrohr führt in einen 75 cm langen Liebigkühler. Das Destillat wird in einem Meßzylinder aufgefangen. Die Erhitzung des Kolbens wurde in einem Chlorcalciumbad vorgenommen und zwar wurden stets zwei Destillationen gleichzeitig ausgeführt. Die Kolbeneintauchtiefe wurde so gewählt, daß das Niveau des Bades mit dem Niveau der Salzsäure gleich war, wenn der Kolben 100 ccm Salzsäure enthielt. Mit dem Chlorcalciumbad wurden sehr gute Erfahrungen gemacht. Die Temperatur von 150° ließ sich leicht durch Zugabe von wenig Wasser konstant halten, Überhitzungserscheinungen, wie sie beim Ölbad oft vorkamen, wurden nicht beobachtet, auch war die Reinigung der Kolben nach der Bestimmung leichter durchzuführen. Das Anwärmen des Chlorcalciumbades hat mit Vorsicht, am besten von mehreren Seiten vom Rande aus zu erfolgen, da sonst leicht der Inhalt des Bades explosionsartig herausgeschleudert wird.

---

[1]) Über die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulosen. Diss., Darmstadt 1910.

[2]) Journ. f. Landw. 58, 232 (1910).

Ausführung der Bestimmung: Etwa 2 g Cellulose werden bei genau 150° mit 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 destilliert. Nachdem 30 ccm überdestilliert sind, läßt man ebensoviel Salzsäure aus dem Tropftrichter in den Destillierkolben fließen und setzt dies fort, bis 270 ccm überdestilliert sind. Das Destillat gibt man in ein 600 ccm fassendes Becherglas und setzt die doppelte Menge, als dem zu erwartenden Furfurol entsprechen würde, und noch weitere 0,15 g Phloroglucin in etwa 20 ccm Salzsäure, D. 1,06, gelöst zu. Sodann füllt man auf 400 ccm auf und erwärmt auf 80°. Das gebildete Kondensationsprodukt ballt sich zusammen und setzt sich am Boden des Becherglases ab. Nach etwa 6 Stunden wird es in einem mit Asbest beschickten Goochtiegel gesammelt (wobei zu beachten ist, daß das Furfurolphloroglucid nicht trocken gesaugt wird) und mit 150 ccm Wasser ausgewaschen. Der Goochtiegel mit dem Furfurolphloroglucid wird, da dieses hygroskopisch ist, in einem Wägeglas bei 95° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Extraktion des Furfurolphloroglucids mit Alkohol. Neben Furfurol bilden sich bei der Pentosanbestimmung auch Methyl- und Oxymethylfurfurol; es wird daher der Furfurolphloroglucidniederschlag nach dem Vorschlag von Tollens und Ellet[1]) mit 80 prozent. Alkohol ausgezogen, da Methyl- und Oxymethylfurfurolphloroglucid darin löslich sind. Wir verwendeten jedoch nicht die von Tollens und Ellet angegebene Apparatur und Arbeitsweise, sondern extrahierten im Bessonkölbchen mit 80 prozent. Alkohol so lange, bis dieser farblos abtropfte. Dies Verfahren hat sich als recht praktisch erwiesen, denn meistens war nach 10—15 Minuten die Extraktion beendet. Vergleichsuntersuchungen zeigten, daß beide Arbeitsweisen ausreichend gut übereinstimmende Werte ergeben.[2]) Sodann wurde wieder bei 95° im Wägegläschen getrocknet und gewogen. Aus diesem Werte wurde der Furfurol- und Pentosangehalt nach der oben genannten Formel berechnet.

---

[1]) Journ. f. Landw. 53, 13 (1905).

[2]) Nachträglich stellten wir fest, daß auch Schwalbe in „Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie" 1922 S. 83 diese Arbeitsweise vorschlägt.

Die Pentosanbestimmungsmethode von Tollens ist mit mancherlei Fehlerquellen behaftet. Nicht allein, daß schon durch die Löslichkeitsfaktoren Ungenauigkeit eintritt, auch zahlreiche andere Stoffe, die bei der Destillation Aldehyde abspalten können, geben mit Phloroglucin Kondensationsprodukte.[1] Sodann hat Votocek[2] festgestellt, daß auch reines Furfurolphloroglucid nicht ganz unlöslich in Alkohol ist. Wir konnten durch Versuche mit reinem Furfurol diese Beobachtung bestätigen. Auch bezüglich der Apparatur ist die Methode sehr empfindlich. Nur bei sorgfältigster, ganz gleichmäßiger Arbeit ist es möglich, gut übereinstimmende Werte zu erhalten.

Aus der nachstehenden Tabelle ersieht man, welchen Genauigkeitsgrad man schließlich zu erreichen vermag.

Zellstoff	Abs. trock. Cellulose	Phloroglucid	Furfurol	Nach Extrahieren: Phloroglucid	Nach Extrahieren: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
	g	g	%	g	%	%	%
1. Baumwollstoff	1,8618	0,0203	0,65	0,0147	0,48	0,45	0,62
	2,0529	0,0196	0,57	0,0141	0,42		
2. Baumwollstoff	2,0393	0,0172	0,51	0,0158	0,47	0,52	0,72
	1,8615	0,0196	0,63	0,0179	0,58		
3. Holzzellstoff	2,1206	0,0447	1,23	0,0422	1,16	1,13	1,55
	2,0741	0,0419	1,18	0,0385	1,06		
4. „	1,8738	0,0834	2,57	0,0763	2,36	2,33	3,24
	2,0245	0,0857	2,45	0,0804	2,29		
6. „	2,1696	0,0936	2,49	0,0854	2,27	2,30	3,16
	1,9636	0,0872	2,57	0,0789	2,33		
7. „	1,8428	0,1309	4,09	0,1281	4,00	3,96	5,45
	1,9341	0,1372	4,08	0,1316	3,92		
8. Strohzellstoff	2,1090	0,5863	15,90	0,5698	15,45	15,35	21,11
	1,6521	0,4526	15,68	0,4399	15,24		

[1] Vgl. Zeisel und Webel, Wiener Monatsh. 16, 283 (1895); Wenzel, Wiener Monatsh. 34, 1951 (1912); Jäger u. Unger, Ber. 35, 4440 (1902).

[2] Chem.-Ztg. 1899, I, 642.

2. Nitrierung der Zellstoffe.

Als Materialien dienten:

Salpetersäure I vom spez. Gewicht 1,373; HNO_3-Gehalt 59,47 %.
Salpetersäure II vom spez. Gewicht 1,478; HNO_3-Gehalt 83,70 %.
Konzentrierte Schwefelsäure; H_2SO_4-Gehalt 95,49 %.

Herstellung der Nitriergemische:

Nitriersäure A: 30 Gewichtsteile Salpetersäure I,
60 „ Schwefelsäure,
5 „ Wasser.

Prozentuale Zusammensetzung: 18,78 % HNO_3,
60,31 „ H_2SO_4,
20,91 „ H_2O.

Nitriersäure B: 50 Gewichtsteile Salpetersäure I,
100 „ Schwefelsäure.

Prozentuale Zusammensetzung: 19,83 % HNO_3,
63,66 „ H_2SO_4,
16,51 „ H_2O.

Nitriersäure C: 120 Gewichtsteile Salpetersäure II,
280 „ Schwefelsäure.

Prozentuale Zusammensetzung: 25,10 % HNO_3,
66,85 „ H_2SO_4,
8,05 „ H_2O.

Aufbereiten der Zellstoffe zur Nitrierung.

Die Baumwolle I lag als Kardenband, Baumwolle II als Garn, Holzzellstoff 3 als Papier vor. Diese Zellstoffe konnten direkt zur Nitrierung verwendet werden. Die übrigen Zellstoffe lagen als Pappe vor. Um sie in eine zur Nitrierung geeignete Form zu bringen, wurden sie mit einer flachen Handreibe aufgerissen. Sie bildeten dann eine feine wollige Masse. Die feinsten Bestandteile wurden abgesiebt, die gröberen Teilchen sorgfältig ausgelesen. Es wurde so eine ziemlich einheitliche Zellstoffwolle erhalten, die sich gut zur Nitrierung eignete.

Zellstoffe, die zur Nitrierung kommen, sollen höchstens 1 % Feuchtigkeit haben, um Überhitzungserscheinungen bei der Nitrierung innerhalb der Faser zu vermeiden. Die vorbereiteten Zellstoffe wurden darum 6 Stunden lang bei 100° getrocknet und bis zur Nitrierung über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Nitrierung wurde in glasierten Porzellantöpfen, die in einem Wasserthermostaten angeordnet waren, ausgeführt. Die getrockneten Zellstoffe wurden unter gutem Rühren in die 30 fache Menge der Nitriersäure II eingetragen. Die Temperatur wurde auf 20° konstant gehalten. Nach 5 Stunden wurden die Nitrocellulosen auf einem Büchnertrichter gesammelt, die Nitriersäure nochmals durch das Nitrocellulosepolster gegeben, um alle Fasern zu erfassen, scharf abgesaugt und abgepreßt, und die säurefeuchten Nitrocellulosen rasch in etwa 5 Liter kaltes Wasser eingetragen. Durch öfteres Erneuern des Wassers wurden die Nitrocellulosen ausgewaschen und, wenn die Waschwässer keine saure Reaktion mehr zeigten, 2—3 Tage lang zuerst in 5 Liter 1 prozent. Natriumcarbonatlösung, sodann in reinem Wasser zur Stabilisierung ausgekocht. Schließlich wurden die Nitrocellulosefasern auf einem Büchnertrichter gesammelt, bei 50° bis zu Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Aufbewahrt wurden die Nitrocellulosen in feuchtem Zustand in großen Pulvergläsern.

3. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Nitrocellulosen.

a) Bestimmung der Ausbeute.

	Baumwolle I	Baumwolle II	Holzzellstoff 3	Holzzellstoff 4	Holzzellstoff 6	Holzzellstoff 7	Strohzellstoff
Angew. Menge Zellstoff in g . . .	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Erhaltene Ausbeute in g	45,24	46,56	45,06	41,52	42,24	39,51	32,76
Prozentuale Ausbeute	150,8	155,2	150,2	138,4	140,8	131,7	109,2

Nitriersäure B, Säureverhältnis 1 : 30, Nitriertemperatur 20°, Nitrierzeit 5 Stunden.

b) Bestimmung der Feuchtigkeit.

Etwa 2 g Nitrocellulose wurden in einem Wägegläschen bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Trocknungs-

dauer war bei den einzelnen Nitrocellulosen sehr verschieden. Die Ergebnisse siehe S. 117.

Zu den folgenden Bestimmungen wurden getrocknete und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrte Nitrocellulosen verwendet.

c) Bestimmung des Aschegehaltes.

Etwa 5 g trockene Nitrocellulose wurden in einer Platinschale vorsichtig mit etwa 10 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, unter gelindem Erwärmen die Salpetersäure abgeraucht und der Rückstand vorsichtig eingedampft und verascht. Die Asche wurde nach dem Erkalten mit wenig Tropfen Wasser befeuchtet, abgedampft und der Rückstand schwach mit einem Bunsenbrenner geglüht. Die Resultate sind auf S. 117 mitgeteilt.

d) Bestimmung des Stickstoffgehaltes.

Die Stickstoffbestimmungen wurden teils nach der Methode Schlösing-Schultze-Tiemann, teils nach der Methode von Lunge ausgeführt.

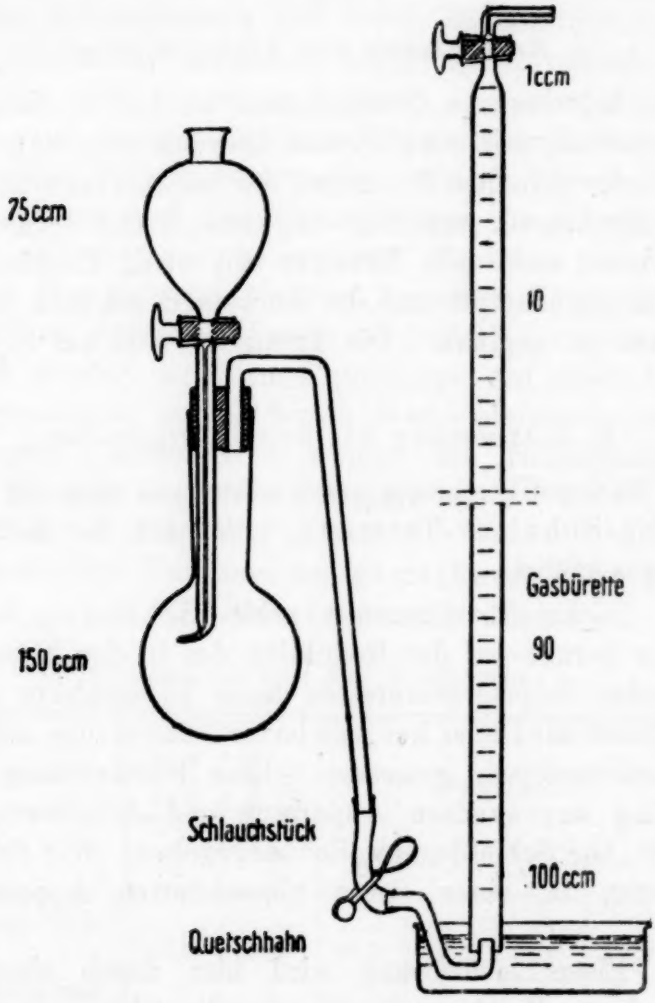
Die Stickstoffbestimmung nach Schlösing-Schultze-Tiemann beruht auf der Reduktion des in der Nitrocellulose enthaltenden Salpetersäurerestes durch Eisenchlorür zu Stickoxyd. Dieses wird über konzentrierter Natronlauge aufgefangen und gasvolumetrisch gemessen. Eine Beschreibung der von Schlösing angewandten Apparatur und Arbeitsweise ist in Escales „Die Schießbaumwolle“ angegeben. Wir führten die Bestimmung in einer etwas abgeänderten Apparatur aus (Fig. 6).

Die Eisenchlorürlösung wird hier durch einen Tropftrichter, dessen Trichterrohr eine Capillare ist, eingesaugt. Die Capillare wird vor der Bestimmung mit Wasser gefüllt, so hat man nur die im Kolben und Gasableitungsrohr befindliche Luft zu verdrängen. Diese Apparatur hat den Vorteil, daß sie einfacher zu bedienen ist als die von Schlösing-Schultze-Tiemann, auch sind die Fehlerquellen, da nur ein Schlauchstück vorhanden ist, geringer. Leuchs[1]) hat eine Apparatur

[1]) Ztschr. f. das ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen, 1918, S. 333.

ohne Schlauchverbindungen konstruiert. Sie ist aber wesentlich teurer.

Die Ausführung der Bestimmung erfolgt sinngemäß wie bei Schrimpff, „Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzell-



Stickstoffbestimmungsapparatur.

Fig. 6.

stoffen“ angegeben ist. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach der Methode von Lunge.

Nitrocellulose aus	Einwage	$b-f$	t^0	Vt	N %	Mittelwert
Baumwolle I	0,2229	733,7	18	42,6	10,85	10,86
	0,2613	733,7	18	50,0	10,86	
Baumwolle II	0,2801	735,5	21	55,42	11,14	11,14
	0,2372	734,4	22	47,1	11,14	
3. Holzzellstoff	0,2096	745,1	17	39,3	10,85	10,84
	0,2018	745,1	17	37,9	10,82	
4. „	0,2835	737,0	19	47,1	9,44	9,46
	0,2409	738,9	17	39,7	9,49	
6. „	0,3592	733,4	18	61,2	9,67	9,67
	0,3478	733,4	18	59,2	9,66	
7. „	0,2003	740,9	20	31,2	8,87	8,90
	0,2082	740,9	20	32,6	8,92	
Strohzellstoff	0,2532	741,3	16	37,6	8,58	8,60
	0,2507	741,3	16	37,4	8,62	

Die Stickstoffbestimmungen nach Lunge wurden im Gasvolumeter ausgeführt (vgl. Lunge-Berl, „Chem.-technische Untersuchungsmethoden“).

Nitrocellulose aus	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert
Baumwolle I	0,2537	44,0	10,85	10,88
	0,2308	40,2	10,90	
3. Holzzellstoff	0,2066	35,8	10,85	10,84
	—	—	—	
4. „	0,2509	37,9	9,45	9,45
	0,2497	37,7	9,45	
6. „	0,2508	38,6	9,63	9,64
	0,2530	39,0	9,65	
7. „	0,2103	29,8	8,87	8,87
	—	—	—	
Strohzellstoff	0,2276	31,1	8,55	8,55
	0,2184	29,8	8,54	

e) Bestimmung der nicht nitrierten Bestandteile.

Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß Nitrocellulose von einer kochenden Lösung von 25 Gewichtsteilen

Natriumsulfid in 100 Gewichtsteilen Wasser restlos gelöst wird, reine Cellulose dagegen nicht.

Hier ist zu bemerken, daß die Hemicellulosen, also Holzgummi, Pentosane, Oxycellulose sehr wohl mit in Lösung gehen, auch im nicht nitrierten Zustand. Sodann wird zweifellos die Cellulose bei dieser energischen Behandlung angegriffen. Strenge Innehaltung der Konzentration und Kochdauer ist nötig, um vergleichbare Werte zu erhalten.

Die Ausführung erfolgte ganz in der gleichen Weise wie die Holzgummibestimmung nach Robinoff.

Etwa 3 g trockene Nitrocellulose wurden in einer Porzellanschale mit 200 ccm Natriumsulfidlösung obengenannter Konzentration übergossen, und die Lösung genau 15 Minuten gekocht. Dann wurde mit 200 ccm Wasser verdünnt und durch einen mit einem Leinenfilterchen beschickten Goochtiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Wurden größere Mengen Rückstand erhalten, so wurde dieser verascht. Der Prozentgehalt der nicht nitrierten Cellulose wurde aus dem Gewicht des Rückstandes, vermindert um das Gewicht der Asche berechnet.

	Nitrocellulose aus	Einwage	Rückstand	Rückstand	Mittelwert	Verascht	
			g	%	%	Rückstand %	Mittelwert
	Baumwolle I	2,8603	0,0006	0,02	0,02	—	—
		2,8057	0,0003	0,01			
	Baumwolle II	3,0144	0,0126	0,42	0,39	—	—
		3,0878	0,0112	0,36			
3.	Holzzellstoff	3,2053	0,0021	0 07	0,07	—	—
		3,0461	0,0017	0,06			
4.	„	3,2816	0,0107	0,32	0,27	—	—
		3,2704	0,0069	0,21			
6.	„	3,0079	0,0051	0,17	0,22	—	—
		3,2181	0,0088	0,27			
7.	„	2,5234	0,0492	1,95	2,04	1,39	1,45
		2,6517	0,0564	2,13		1,51	
	Strohzellstoff	3,1655	0,1776	5,61	5,54	4,93	4,90
		3,2021	0,1748	5,46		4,87	

II. Über die Bestimmung des Pentosangehaltes in Nitrocellulosen.

1. Pentosanbestimmung von Nitrocellulosen.

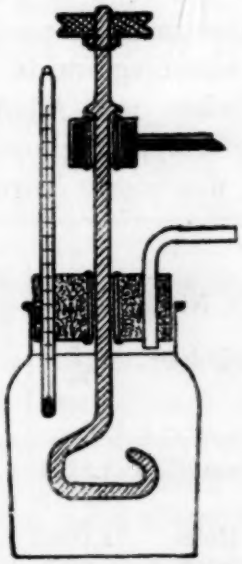
Etwa 2 g trockene Nitrocellulose aus Zellstoff 4 und 7 wurden der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Beim Versetzen des Destillates mit Phloroglucinlösung färbte sich das Destillat blutrot, die Ausfällung eines Kondensationsproduktes konnte in beiden Fällen auch nach längerem Stehen nicht beobachtet werden.

2. Pentosanbestimmung von Zellstoffen unter Zusatz von konzentrierter Salpetersäure.

Etwa 2 g Holzzellstoff 7 und Strohzellstoff wurden der Pentosanbestimmung unterworfen, doch wurde der zur Destillation bestimmten Salzsäure 1 ccm konzentrierte Salpetersäure zugesetzt. Auch in diesem Falle färbte sich das Destillat mit Phloroglucin nur tiefrot; Ausfällung eines Kondensationsproduktes trat nicht ein.

3. Denitrierung der Nitrocellulosen nach Piest.

In 1 Liter gekühlte konzentrierte Ammoniaklösung wurde 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Die so erhaltene Schwefelammoniumlösung war farblos. Die Denitrierung wurde in einem weithalsigen, 500 ccm fassenden Gefäß, wie in nebenstehender Abbildung (Fig. 7), unter dauerndem Rühren durchgeführt. Zur Einhaltung bestimmter Temperaturen befand sich das Denitriergefäß in einem Wasserthermostaten.



Denitrierapparatur
Fig. 7.

Ausführung der Denitrierung. Etwa 5 g Nitrocellulose wurden in dem Denitriergefäß in 300 ccm der Denitrierlösung suspendiert und zwei Tage lang gerührt. Die Schwefelammoniumlösung färbte sich durch die Bildung von Polysulfiden tief gelb. Nun wurde die Faser-

masse auf einen Büchnertrichter ohne Filter gesammelt und mit kaltem und heißem Wasser ausgewaschen, bis keine alkalische Reaktion, auch keine Sulfidreaktion, mehr nachweisbar war. Die erhaltenen Cellulosen wurden bei 100° getrocknet. Nach dem Trocknen wurden sie mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, erneut heiß gewaschen und auf einem großen Uhrglas, möglichst aufgelockert, getrocknet und gewogen.

Die erhaltenen Cellulosen wurden auf Verpuffung, Stickstoffgehalt im Lunge-Nitrometer und durch Betrachtung im polarisierten Licht untersucht. Sie brannten ruhig wie reine Cellulose ab, Stickoxydentwicklung konnte im Lunge-Nitrometer nicht beobachtet werden. Im polarisierten Licht zeigten sie das typische Irisieren reiner Cellulose.

Nitrocellulose aus	Einwage	N %	Gefundene Ausbeute g	Ausbeute %	Theoret. Ausbeute %
Baumwolle I . .	5,6	10,86	3,14	56,1	65,1
Holzzellstoff 4 . .	5,35	9,67	3,02	56,5	68,9
Strohzellstoff . .	5,85	8,60	3,35	57,3	72,4

4. Pentosanbestimmung der denitrierten Cellulosen.

Mit etwa 1,5 g denitrierter Nitrocellulose wurde die Pentosanbestimmung nach Tollens ausgeführt. Der Phloroglucidniederschlag wurde getrocknet, gewogen und dann im Bessonkölbchen mit Alkohol extrahiert. Aus dem so erhaltenen Furfurolphloroglucidwert wurde der Pentosangehalt, bezogen auf denitrierte Nitrocellulose, berechnet.

Den. Nitrocellulose	Einwage	Feuchtigkeit %	Abs. trock. Cellulose	Phloroglucid g	Furfurol %	Extrahiert: Phloroglucid g	Extrahiert: Furfurol %	Mittelwert	Pentosangehalt %
Baumwolle I	1,3217	8,36	2,2112	0,0173	0,81	0,0102	0,48	0,45	0,62
	1,0113	8,36	0,9267	0,0125	0,77	0,0067	0,41		
Holzzellstoff 4	1,1860	9,70	1,0710	0,0401	2,11	0,0280	1,48	1,51	2,08
	1,2071	9,70	1,0900	0,0441	2,31	0,0292	1,53		
Strohzellstoff	1,2102	6,91	1,1266	0,0619	3,12	0,0439	2,36	2,32	3,19
	1,3087	6,91	1,2183	0,0614	2,87	0,0484	2,27		

Es ist hier zu bemerken, daß das Destillat nach der Fällung des Phloroglucids gelbstichig gefärbt war, während das Destillat nach einer Zellstoffpentosanbestimmung olivgrün ist.

III. Über die Denitrierung mit verschiedenen Reduktionsmitteln.

1. Denitrierung mit Kaliumsulfhydrat.[1])

Herstellung der Denitrierlösung I. 50 g Kaliumhydroxyd wurden in 1 Liter Wasser gelöst. In diese Lösung wurde 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

Die Denitrierung wurde in der gleichen Apparatur, wie oben beschrieben, vorgenommen. Etwa 4 g Nitrocellulose wurden in 300 ccm der frisch bereiteten Lösung eingetragen und unter dauerndem Rühren 6—12 Stunden der Einwirkung der Kaliumsulfhydratlösung ausgesetzt. Die Temperatur wurde durch den Wasserthermostaten auf 20° oder 40° gehalten. Beim Beginn der Denitrierung war ein Steigen der Temperatur um 3—4° zu beobachten.

Die Cellulosen zeigten nach der Denitrierung weichen Griff, sie brannten ruhig ab, zeigten im polarisierten Licht Irisieren der Faser. Im Lunge-Nitrometer konnte bei einigen Proben noch geringe Stickoxydentwicklung beobachtet werden, mit Diphenylaminschwefelsäure trat bei allen intensive Blaufärbung der Faser ein.

Denitrierlösung II wurde hergestellt durch Sättigen einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser mit Schwefelwasserstoff; auch hier war die Diphenylaminreaktion regelmäßig noch positiv; wenn bei 40° gearbeitet wurde, war die Faser deutlich angegriffen und die Ausbeute entsprechend verringert.

Denitrierlösung III, hergestellt durch Absättigen einer Lösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 1 Liter Wasser mit Schwefelwasserstoff, griff die Faser der regenerierten Cellulose stark an, in manchen Fällen trat vollständige Auflösung der Nitrocellulose ein, so daß von näheren Bestimmungen abgesehen werden mußte.

---

[1]) De Chardonnet, D.R.P. 56655, Kl. 78. 23. 4. 1890.

2. Denitrierung mit Natriumsulfhydrat.[1])

Herstellung der Lösung. In 1 Liter Wasser wurden 100 g Natriumhydroxyd gelöst und in die Lösung 2—3 Stunden ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet.

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	$t°$	Zeit
Baumwolle I	11,23	3,5	2,06	58,9	63,9	20	—
Holzzellstoff 4	9,67	3,5	2,20	62,9	68,9	20	—
	9,67	3,0	1,73	57,7	68,9	40	—
„ 6	10,41	4,0	2,38	59,5	66,5	20	—
	10,41	4,0	2,21	55,3	66,5	40	—
„ 7	9,32	4,0	2,56	64,0	70,1	20	6 Stdn.
	9,32	3,5	2,14	61,1	70,1	40	
Strohzellstoff	9,53	3,0	1,67	55,7	69,4	20	—
	9,53	3,0	1,42	47,3	69,4	40	—

Eine Denitrierlösung mit 150 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser gelöst führte wiederum zu teilweiser Auflösung der Faser.

3. Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat.[2])

Die Herstellung der Denitrierlösung erfolgte in der von Piest[3]) angegebenen Weise. Die Nitrocellulosen wurden kurz

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	$t°$	Zeit
Baumwolle I	10,56	3,5	2,18	62,3	66,1	25	—
	10,56	3,0	1,61	53,9	66,1	60	—
Holzzellstoff 3	10,84	3,2	1,97	61,7	65,2	18	—
	10,84	3,0	1,78	59,3	65,2	40	—
„ 4	9,77	3,0	1,90	63,5	68,6	20	—
„ 6	10,03	4,5	2,92	64,9	67,8	20	8 Stdn.
„ 7	9,36	4,0	2,66	66,5	69,9	30	—
Strohzellstoff	9,48	4,0	2,48	62,1	69,5	30	—

[1]) De Chardonnet, D.R.P. 56655, Kl. 78, 23. 4. 1890.
[2]) De Chardonnet, D.R.P. 56655, Kl. 78, 23. 4. 1890.
[3]) Piest, Z. f. angew. Chem. 23, 1014 (1910).

vor dem Eintragen in die Denitrierlösung mit wenig, ganz schwach mit Essigsäure angesäuertem Alkohol durchfeuchtet, es wurde dadurch eine raschere Denitrierung erzielt.

4. Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat unter Zusatz von Magnesiumchlorid.[1])

1000 ccm einer in der oben ausgeführten Weise hergestellten Ammoniumsulfhydratlösung wurden mit 20 g Magnesiumchlorid, gelöst in 50 ccm Wasser, versetzt, um die Alkalität der Denitrierlösung zurückzudrängen. Mit dieser Lösung wurde keine vollständige Denitrierung erreicht; alle Nitrocellulosen spalteten nach 12 stündiger Behandlung bei 40° noch merkliche Mengen Stickoxyd im Lunge-Nitrometer ab. Von einer näheren Untersuchung wurde daher abgesehen.

5. Denitrierung mit Kupferchlorür.[2])

Die Herstellung des Kupferchlorürs erfolgte nach Gattermann.[3]) Es wurde als feinkrystallinisches, rein weißes Produkt erhalten.

a) In salzsaurer Lösung. In 300 ccm verdünnte Salzsäure (1,06) wurden 5 g Kupferchlorür suspendiert und so viel einer konzentrierten Chlorammoniumlösung zugegeben, bis vollständige Lösung des Kupferchlorürs eingetreten war.

Die Denitrierung wurde in der bereits beschriebenen Apparatur bei 30° ausgeführt. Durch das Gasableitungsrohr wurden die entstehenden Stickoxyddämpfe abgesaugt und durch Einleiten in Natronlauge unschädlich gemacht. — 2 g Nitrocellulose wurden in 300 ccm der Denitrierlösung eingetragen. Die Denitrierung wurde 8 Stunden lang durchgeführt; eine vollständige Abspaltung des Salpetersäurerestes trat nicht ein, wohl aber eine Faserschwächung.

b) In ammoniakalischer Lösung.[4]) 2 g Kupferchlorür wurden in 100 ccm Ammoniaklösung teilweise gelöst und so viel einer hochkonzentrierten Chlorammoniumlösung zugegeben,

---

[1]) Lehner, D.R.P. 82555, Kl. 29, 15. 9. 1894.
[2]) Hugo Richter, D.R.P. 125392, Kl. 29b, 1. 2. 1901.
[3]) Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, S. 364.
[4]) Hugo Richter, D.R.P. 139442, Kl. 29b, 7. 7. 1901.

bis vollständige Lösung eingetreten war. — 300 ccm der frisch bereiteten Lösung wurden auf 2 g Nitrocellulose verwendet und die Denitrierung in der bisher beschriebenen Weise durchgeführt. Auch in diesem Falle trat keine vollständige Denitrierung ein, wohl aber wurde die Cellulosefaser teilweise gelöst.

c) In neutraler Lösung.[1]) 20 g Chlorammonium wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 2 g Kupferchlorür zugesetzt. In die erhaltene Lösung wurden noch 2 g Kupferspäne gegeben. — 300 ccm dieser Lösung wurden auf 2 g Nitrocellulose verwendet. Auch hierbei wurde bald Auflösung der Cellulosefasern beobachtet.

6. Denitrierung mit Wasserstoff im statu nascendi im indifferenten Lösungsmittel.

2 g Aluminiumgrieß wurden nach der Angabe von H. Wislicenus[2]) mit Mercurichlorid aktiviert.

1 g Nitrocellulose wurde in einem 100 ccm fassenden Erlenmeyerkolben in 60 ccm Äther–Alkohol vollständig gelöst. In die klare Lösung wurde etwa 1 g aktiviertes Aluminium eingetragen. Bald entwickelte sich ein lebhafter Wasserstoffstrom. Dieses Gemisch wurde nun sich selbst überlassen und nur von Zeit zu Zeit, wenn die Wasserstoffentwicklung nachließ, wenige Tropfen Wasser und ein wenig Aluminiumgrieß zugesetzt. Nach einigen Tagen hatte sich ein grauer Brei in der Lösung gebildet. Im entweichenden Wasserstoff konnte Ammoniak durch den Geruch, die alkalische Reaktion durch Nesslers Reagens nachgewiesen werden. Nach 8 Tagen wurde von der äther–alkoholischen Lösung, die keine Nitrocellulose mehr gelöst enthielt, abfiltriert, mit Äther–Alkohol gut ausgewaschen und der graue Brei auf einem Tonteller zu einem lockeren, grauen Pulver getrocknet. Der Brei bestand aus Aluminiumhydroxyd und fein verteilter Cellulose. Mit Diphenylaminschwefelsäure konnte nach 8 Tage langer Einwirkung des Wasserstoffs keine oder nur eine blasse Blaufärbung festgestellt werden. Eine Trennung des Aluminiumhydroxyds von der

---

[1]) Hugo Richter, D.R.P. 139899, Kl. 29b, 30. 7. 1901.
[2]) H. Wislicenus, Ber. 28, 1323 (1895).

Cellulose gelang mit verdünnten Säuren oder Laugen nicht, ohne daß die Cellulose weitgehend angegriffen wurde.

7. Elektrolytische Reduktion an der schwammigen Kupferkathode.

An einer schwammigen Kupferkathode läßt sich in schwefelsaurer Lösung Salpetersäure bei größerer Stromdichte quantitativ zu Ammoniak reduzieren.

Apparatur: In einem 200 ccm-Becherglas war eine etwa 6 cm^2 große Kupfernetztelektrode als Kathode ringförmig befestigt. Als Anode diente ein starker Platindraht. In eine Lösung von 5 prozent. Schwefelsäure und 2 g Kupfersulfat wurde 1 g Nitrocellulose suspendiert, in das Elektrolysiergefäß gegeben und die Lösung mit 4 Volt bei 30° elektrolysiert. Das Kupfer schied sich schwammig an der Netzelektrode ab, eine Reduktion von durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzter Salpetersäure konnte nicht beobachtet werden. Eine Verseifung der Nitrocellulose erfolgt in der Weise nicht oder nur außerordentlich langsam. Die gleiche Erfahrung wurde mit 10 prozent. Schwefelsäure gemacht. Hierbei wurde die Faser schon merklich angegriffen.

8. Reduktion des Salpetersäurerestes der in Natronlauge gelösten Nitrocellulosen durch Devardasche Legierung.

Etwa 2 g Nitrocellulose wurden in 50 ccm 15 prozentiger Natronlauge unter ganz gelindem Erwärmen in einem kleinen Erlenmeyerkolben gelöst. In die klare, noch warme Lösung wurden 0,5 g Devardasche Legierung eingetragen, und die bald eintretende stürmische Reaktion durch Kühlen gemäßigt. Nach etwa 3 Stunden konnte in der Lösung keine Salpeter- oder salpetrige Säure mehr nachgewiesen werden. Nun wurde von ungelösten Teilen der Devardaschen Legierung abfiltriert, das Filter mit wenig heißem Wasser ausgewaschen und das erhaltene Filtrat mit Salzsäure neutralisiert. Es wurde sodann vorsichtig auf dem Wasserbade auf etwa 50 ccm eingeengt. Diese 50 ccm wurden mit den ausgeschiedenen feinen Celluloseflocken quantitativ in den Destillierkolben der Pentosanbestimmungsapparatur gespült und mit dieser Lösung eine Pentosanbestimmung in der üblichen Weise durchgeführt.

Die hierbei erhaltenen Werte wurden auf die in der angewandten Nitrocellulosemenge theoretisch enthaltene Menge Cellulose berechnet, um Vergleichswerte zu den schon erhaltenen Werten aus denitrierten Cellulosen zu bekommen. Die so erhaltenen Werte fielen niedriger aus, als die der durch Denitrierung nach Piest gewonnenen regenerierten Cellulosen.

Nitrocellulose aus	Einwage	N %	Theor. Wert an Cellulose	Phloroglucid g	Furfurol %	Extrahiert: Phloroglucid g	Extrahiert: Furfurol %	Mittelwert %	Phloroglucid %
Baumwolle I	2,3257	9,77	1,5954	0,0133	0,51	0,0126	0,49	0,48	0,67
	—	—	—	—	—	—	—		
Holzzellstoff 7	2,0114	9,36	1,4060	0,0466	1,93	0,0428	1,78	1,75	2,41
	2,2416	9,36	1,5669	0,0506	1,88	0,0458	1,71		
Strohzellstoff	2,1007	9,48	1,4600	0,0513	2,05	0,0497	1,98	2,13	2,92
	2,0863	9,48	1,4499	0,0598	2,39	0,0566	2,27		

9. Denitrierung mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung.

40 g Kaliumhydroxyd wurden in 400 ccm Wasser gelöst und mit 600 ccm 96 prozent. Alkohol verdünnt. In diese Lösung wurde 2 Stunden lang ein lebhafter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Etwa 6 g Nitrocellulose wurden in 400 ccm dieser Denitrierlösung in der bereits beschriebenen Apparatur bei 20° denitriert. Kurz vor dem Eintragen der Nitrocellulose wurde diese mit wenig Alkohol gut durchfeuchtet und mit wenigen Tropfen Essigsäure ganz schwach angesäuert. Bereits nach 3—4 Stunden zeigten die gut ausgewaschenen Fasern mit Diphenylaminschwefelsäure keine oder nur eine blasse Blaufäbung. Die Ausbeuten waren fast die theoretischen.

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute
Holzzellstoff 4	9,77	6,5	4,36	67,8	68,6
„ 6	10,03	5,0	3,34	66,8	67,8
„ 7	9,36	5,0	3,45	69,0	69,9
Strohzellstoff	9,48	5,7	3,86	67,7	69,5

10. Denitrierung mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung.

400 ccm 27 prozent. Ammoniaklösung wurden mit 600 ccm 96 prozent. Alkohol verdünnt und in diese Lösung 2 Stunden lang ein kräftiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Die Denitrierung wurde in der bekannten Weise durchgeführt. Nach 5—6 Stunden wurden vollständig denitrierte Cellulosen erhalten, die Faserstruktur war gut erhalten geblieben; die Ausbeuten kamen der Theorie sehr nahe.

Nitrocellulose aus	N %	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	$t°$
Baumwolle I	10,56	6,3	4,15	65,9	66,1	22
Baumwolle II	11,14	5,8	3,65	62,9	64,2	20
Holzzellstoff 3	10,24	10,2	6,68	65,5	65,2	18
„ 4	9,77	9,3	6,35	68,3	68,6	20
„ 6	10,03	10,4	7,0	67,2	67,8	20
„ 7	9,36	9,5	6,60	69,4	69,9	20
Strohzellstoff	9,48	12,3	8,45	68,7	69,5	20

11. Untersuchung der gebrauchten Denitrierlösung auf Pentosane.

Etwa 200 ccm der gebrauchten Denitrierlösung wurden mit Salzsäure neutralisiert und die neutrale Lösung in einem Becherglas erwärmt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt hatte. Dann wurde vom Schwefel abfiltriert, dieser mit 10 prozent. Natronlauge ausgezogen, um etwa ausgeflockte Pentosane herauszulösen und mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade durch Abdampfen des Alkohols und Wassers auf etwa 50 ccm eingeengt. Diese Lösung wurde der Pentosanbestimmung unterworfen. Es konnten weder Pentosane, noch Pentosen in der Lösung festgestellt werden.

12. Pentosanbestimmung der durch alkoholische Ammoniumsulfhydratlösung denitrierten Nitrocellulosen.

Die regenerierten Cellulosen wurden auf ihren Pentosangehalt untersucht. Da sie in getrocknetem Zustand über kon-

zentrierter Schwefelsäure aufbewahrt worden waren, wurde von einer besonderen Feuchtigkeitsbestimmung abgesehen.

Denitr. Nitrocellulose aus	Einwage	Phloroglucid	Furfurol	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
		g	%	g	%	%	%
Baumwolle I	1,8270	0,0379	1,22	0,0156	0,52	0,48	0,66
	1,6569	0,0309	1,10	0,0115	0,43		
Holzzellstoff 3	1,1311	0,0282	1,47	0,0189	1,01	1,05	1,44
	1,0094	0,0269	1,58	0,0179	1,09		
„ 4	1,9345	0,0828	2,47	0,0702	2,10	2,05	2,82
	1,8763	0,0752	2,32	0,0644	1,99		
„ 6	2,1046	0,0918	2,52	0,0759	2,09	2,06	2,83
	1,9118	0,0804	2,43	0,0669	2,03		
„ 7	1,8417	0,0835	2,62	0,0697	2,19	2,20	3,03
	1,9607	0,0830	2,44	0,0748	2,21		
Strohzellstoff	2,0732	0,2030	5,62	0,1851	5,13	5,07	6,97
	2,0330	0,1951	5,51	0,1772	5,01		

IV. Die Bestimmung des Pentosangehaltes in der Technik entstammenden Nitrocellulosen.

Die Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert, und der Pentosangehalt der regenerierten Cellulosen bestimmt.

Nitrocellulosen aus	Laufende Nr.	Einwage	Phloroglucid	Furfurol	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
			g	%	g	%	%	%
der Fabrik A	1	2,3401	0,0366	0,92	0,0248	0,63	0,67	0,92
		2,1436	0,0403	1,10	0,0254	0,70		
	2	2,0037	0,0736	2,13	0,0634	1,84	1,91	2,63
		2,1148	0,0864	2,36	0,0720	1,97		
	3	2,3162	0,0877	2,19	0,0845	2,11	2,18	3,00
		2,2818	0,0926	2,34	0,0885	2,24		
	4	2,0172	0,0271	0,80	0,0151	0,46	0,50	0,69
		2,0481	0,0328	0,94	0,0180	0,53		

Nitrocellulosen aus	Laufende Nr.	Einwage	Phloroglucid	Furfurol	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
			g	%	g	%	%	%
der Fabrik B	5	1,8920	0,0974	2,97	0,0494	1,52	1,57	2,16
		2,2117	0,1092	2,85	0,0615	1,61		
	6	2,2435	0,0763	1,97	0,0728	1,88	1,89	2,60
		2,1753	0,0786	2,09	0,0710	1,90		
einer Lackleder-fabrik	7	2,1613	0,0296	0,81	0,0134	0,38	0,42	0,58
		2,3008	0,0306	0,78	0,0171	0,45		
	8	2,1097	0,0328	0,92	0,0202	0,57	0,63	0,87
		2,2354	0,0367	0,96	0,0255	0,68		

Nach unseren Beobachtungen sind die Nirocellulosen 1, 4, 7 und 8 als solche anzusprechen, die aus Baumwolle hergestellt sind, während zur Bereitung der Muster 2, 3, 5, 6 Holzzellstoff gedient hat.

V. Über das Verhalten der Pentosane bei der Nitrierung.

1. Die verschiedenen Zellstoffe wurden unter Einhaltung der gleichen Nitrierbedingungen nitriert, die Ausbeuten und der Stickstoffgehalt der erhaltenen Nitrocellulosen wurden bestimmt.

Nitrierung I: Nitriersäure A, 2 Stunden bei 20°,
„ II: „ A, 2 „ „ 40°,
„ III: „ A, 2 „ „ 60°,
„ IV: „ A, 48 „ „ 20°,
„ V: „ B, 3 „ „ 20°,
„ IV: „ B, 2 „ „ 40°,
„ VII: „ C, 3 „ „ 0°,
„ VIII: „ C, 2 „ „ 10°,
„ IX: „ C, ½ „ „ 30°.

Das Verhältnis der Säure zur Cellulose war bei allen Nitrierungen 30:1.

Die Nitrierung wurde in glasierten Porzellantöpfen ausgeführt, die gemeinsam in einem großen Wasserthermostaten angeordnet waren. Die Nitrierung der verschiedenen Zellstoffe

erfolgte gleichzeitig. Die vorgetrockneten Cellulosen wurden in die 30fache Menge Nitriersäure eingetragen, die Nitriertemperatur durch den Wasserthermostaten geregelt; gemessen wurde die Temperatur der Nitriersäure. Nachdem das Säuregemisch auf die Cellulosen die angegebene Zeit eingewirkt hatte, wurden die Fasern auf einem Büchnertrichter ohne Filter gesammelt, die anhaftende Säure möglichst weit abgepreßt, und die Fasermasse rasch in sehr viel kaltes Wasser eingetragen. Es wurde ausgewaschen und die erhaltenen Nitrocellulosen in der schon beschriebenen Weise stabilisiert. Die Nitrocellulosen wurden bei 40° getrocknet und einige Tage über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Dann wurden die Ausbeuten bestimmt. Die Stickstoffbestimmungen erfolgten in der schon mitgeteilten Weise nach Schlösing-Schulze-Tiemann.

Bestimmung der Ausbeuten.

Zellstoff aus	Absolut trockene Cellulose	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	N %
Nitrierung I:					
Baumwolle I	9,07	13,3	146,6	152,7	10,73
Holzzellstoff 3	8,17	13,4	146,1	151,8	10,62
„ 4	7,68	10,7	139,3	145,2	9,68
„ 6	8,97	12,6	140,5	146,7	9,91
„ 7	9,20	12,2	132,5	142,0	9,20
Strohzellstoff	11,0	11,9	108,2	139,6	8,83
Nitrierung II:					
Baumwolle I	9,06	13,1	144,1	151,4	10,56
Holzzellstoff 3	8,99	12,9	143,5	150,4	10,43
„ 4	7,22	9,9	137,1	145,3	9,70
„ 6	9,05	12,4	137,0	144,2	9,54
„ 7	11,02	14,6	132,5	143,6	9,45
Strohzellstoff	11,03	11,5	104,3	138,6	8,67
Nitrierung III:					
Baumwolle I	4,49	6,3	140,3	149,7	10,33
Holzzellstoff 4	4,52	6,2	137,2	146,5	9,87
Strohzellstoff	4,56	4,7	103,1	138,1	8,58
Nitrierung IV:					
Strohzellstoff	9,29	6,4	68,9	140,3	8,93

Zellstoff aus	Absolut trockene Cellulose	Ausbeute g	Ausbeute %	Theor. Ausbeute	N %
		Nitrierung V:			
Baumwolle I	9,03	14,9	165,0	166,5	12,43
Holzzellstoff 4	7,09	10,8	152,3	156,9	11,28
„ 6	8,96	13,7	152,9	158,5	11,48
„ 7	9,04	13,3	147,1	153,6	10,85
Strohzellstoff	9,12	11,2	122,8	148,8	10,21
		Nitrierung VI:			
Baumwolle I	4,51	7,36	163,2	167,9	12,58
Holzzellstoff 4	4,44	6,8	153,2	158,4	11,47
„ 6	4,48	6,85	152,9	157,5	11,36
„ 7	4,81	6,98	145,1	154,9	11,02
Strohzellstoff	4,62	5,45	118,0	148,6	10,18
		Nitrierung VII:			
Baumwolle I	5,48	9,67	176,5	177,2	13,56
Holzzellstoff 6	4,47	7,45	166,6	168,2	12,61
„ 7	4,52	7,44	165,4	167,8	12,57
Strohzellstoff	5,44	8,60	158,1	167,1	12,49
		Nitrierung VIII:			
Baumwolle I	5,42	9,40	173,5	174,8	13,31
Holzzellstoff 4	5,31	8,85	166,7	168,0	12,59
„ 6	4,56	7,75	169,9	172,9	13,12
„ 7	4,51	7,60	168,5	170,5	12,87
Strohzellstoff	4,59	7,12	155,1	165,9	12,36
		Nitrierung IX:			
Holzzellstoff 7	3,19	5,10	159,8	168,5	12,65
Strohzellstoff	2,75	4,17	151,6	165,4	12,31

2. Die Denitrierung. Die so erhaltenen Nitrocellulosen wurden mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert. Die fortschreitende Denitrierung wurde durch Probenahme einiger Cellulosefasern aus der Denitrierlösung und Prüfung mit Diphenylaminschwefelsäure beobachtet. Zeigten die mit heißem Wasser ausgewaschenen Fasern keine oder nur eine blasse Blaufärbung, so wurde die Denitrierung als beendet angesehen. Die Fasermassen wurden gut ausgewaschen, getrocknet, sodann mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, abermals gewaschen, getrocknet und über konzentrierte Schwefelsäure aufbewahrt.

3. Die Pentosanbestimmung der regenerierten Cellulosen wurde in der beschriebenen Weise nach Tollens und Böddener ausgeführt.

Regenerierte Cellulosen aus	Einwage	Phloroglucid	Furfurol	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
		g	%	g	%	%	%
Nitrierung I:							
Baumwolle I	2,3102	0,0378	0,94	0,0180	0,47	0,44	0,61
	2,1037	0,0310	0,87	0,0141	0,41		
Holzzellstoff 3	2,0282	0,0561	1,61	0,0397	1,15	1,10	1,51
	2,1877	0,0596	1,58	0,0390	1,04		
„ 4	2,3071	0,1008	2,52	0,0884	2,21	2,16	2,97
	2,0013	0,0824	2,83	0,0728	2,10		
„ 6	2,1507	0,0873	2,34	0,0734	1,89	2,12	2,90
	2,2116	0,0951	2,48	0,0865	2,26		
„ 7	2,0138	0,0856	2,46	0,0724	2,08	2,14	2,94
	1,8239	0,0805	2,55	0,0689	2,19		
Strohzellstoff	2,3371	0,1653	4,06	0,1574	3,87	3,76	5,17
	2,2983	0,1591	3,98	0,1458	3,65		
Nitrierung II:							
Baumwolle I	2,1073	0,0328	0,92	0,0126	0,37	0,41	0,56
	2,0871	0,0367	1,03	0,0156	0,45		
Holzzellstoff 3	2,2237	0,0659	1,71	0,0446	1,17	1,17	1,61
	—	—	—	—	—		
„ 4	2,0061	0,0853	2,46	0,0660	1,91	2,04	2,82
	1,8353	0,0807	2,54	0,0684	2,16		
„ 6	2,0757	0,0852	2,37	0,0651	1,82	1,85	2,54
	2,0135	0,0824	2,36	0,0656	1,88		
„ 7	1,5032	0,0592	2,29	0,0496	1,92	1,93	2,65
	1,5196	0,0620	2,37	0,0504	1,93		
Strohzellstoff	2,0107	0,1086	3,11	0,0898	2,58	2,53	3,48
	2,1328	0,1113	3,01	0,0913	2,47		
Nitrierung III:							
Baumwolle I	2,0762	0,0354	1,00	0,0166	0,48	0,46	0,63
	2,2116	0,0344	0,92	0,0156	0,43		
Holzzellstoff 4	2,0039	0,0772	2,23	0,0631	1,83	1,83	2,52
	—	—	—	—	—		
Strohzellstoff	2,3067	0,1026	2,57	0,0768	1,93	2,04	2,31
	2,1948	0,0948	2,49	0,0815	2,15		

Regenerierte Cellulosen aus	Einwage	Phloroglucid	Furfurol	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
		g	%	g	%	%	%
Nitrierung IV:							
Strohzellstoff	2,4809	0,0742	1,72	0,0603	1,41	1,41	1,94
Nitrierung V:							
Baumwolle I	2,0351	0,0389	1,12	0,0157	0,47	0,50	0,69
	2,1709	0,0390	1,05	0,0188	0,52		
Holzzellstoff 4	2,0071	0,0846	2,44	0,0754	2,18	2,11	2,90
	2,1137	0,0858	2,37	0,0746	2,04		
„ 6	2,2543	0,0982	2,51	0,0791	2,03	2,00	2,75
	2,3221	0,0941	2,34	0,0788	1,96		
„ 7	2,0762	0,1171	3,21	0,0948	2,61	2,66	3,67
	2,1064	0,1138	3,11	0,0989	2,70		
Strohzellstoff	2,0607	0,1998	5,56	0,1882	5,24	5,31	7,30
	2,0416	0,2010	5,62	0,1914	5,38		
Nitrierung VI:							
Baumwolle I	1,5061	0,0245	0,97	0,0108	0,45	0,45	0,62
	—	—	—	—	—		
Holzzellstoff 4	1,9176	0,0781	2,36	0,0659	1,99	2,06	2,83
	1,4356	0,0604	2,44	0,0625	2,13		
„ 6	1,8074	0,0726	2,33	0,0635	2,04	2,04	2,81
	—	—	—	—	—		
„ 7	2,3266	0,0997	2,47	0,0843	2,09	2,17	2,98
	2,1513	0,0967	2,59	0,0836	2,24		
Strohzellstoff	1,5658	0,1475	5,42	0,1381	5,07	4,99	6,86
	1,2011	0,1139	5,46	0,1024	4,92		
Nitrierung VII:							
Baumwolle I	1,4992	0,0171	0,69	0,0126	0,52	0,52	0,72
	—	—	—	—	—		
Holzzellstoff 6	1,6013	0,0656	2,38	0,0633	2,29	2,31	3,18
	1,4727	0,0648	2,55	0,0590	2,33		
„ 7	1,5269	0,1040	3,93	0,1008	3,81	3,84	2,28
	1,5337	0,1067	4,01	0,1029	3,87		
Strohzellstoff	1,8248	0,4391	13,78	0,4332	13,59	13,54	18,62
	1,7091	0,4091	13,70	0,4023	13,48		

Regenerierte Cellulosen aus	Einwage	Extrahiert: Phloroglucid	Extrahiert: Furfurol	Extrahiert: Phloroglucin	Extrahiert: Furfurol	Mittelwert	Pentosangehalt
		g	%	g	%	%	%
Nitrierung VIII:							
Baumwolle I	2,3764	0,0232	0,58	0,0181	0,46	0,46	0,63
	—	—	—	—	—		
Holzzellstoff 6	1,2006	0,0487	2,36	0,0442	2,15	2,16	2,97
	1,2116	0,0503	2,42	0,0449	2,16		
„ 7	1,4158	0,0998	4,06	0,0921	3,76	3,73	5,13
	1,5021	0,1014	3,89	0,0962	3,69		
Strohzellstoff	2,0575	0,4207	11,70	0,4143	11,53	11,57	15,91
	2,1093	0,4304	11,68	0,4274	11,60		
Nitrierung IX:							
Holzzellstoff 7	2,0236	0,1381	3,93	0,1254	3,57	3,52	4,84
	1,5143	0,0962	3,78	0,0909	3,47		
Strohzellstoff	1,2711	0,2521	11,37	0,2464	11,11	11,03	15,17
	1,2359	0,2408	11,13	0,2361	10,95		

VI. Über Trübungserscheinungen der Nitrocelluloselösungen.

Herstellung einer „angegriffenen Cellulose".

50 g lufttrockene Baumwolle wurden in einem 2 Liter-Rundkolben mit 1500 ccm einer 10 prozent. Natriumsulfitlösung 4 Stunden lang unter Rückflußkühlung gekocht. Die erhaltene Fasermasse wurde ausgewaschen und getrocknet. Sodann wurde sie in einer festverschlossenen Pulverflasche im Chlorcalciumbad 3 Stunden lang auf 150° erhitzt.

Die so erhaltene Cellulose war schwach gelblich gefärbt, sie zeigte nur geringe Faserfestigkeit.

Die Nitrierung dieses Celluloseproduktes erfolgte mit Nitriersäure B bei 40°. Einwirkungsdauer des Nitriergemisches war eine Stunde.

Die erhaltene Nitrocellulose hatte einen Stickstoffgehalt von 9,23%. Sie war in Äther–Alkohol 1 : 1 und in Amylacetat restlos, klar, dünnflüssig löslich.

Einwage	ccm NO	N %	Mittelwert %
0,3107	45,6	9,18	9,23
0,2214	32,8	9,27	

VII. Über Nitroholzgummi und Nitroxylan.

1. Darstellung des Holzgummis.

100 g lufttrockener, gebleichter Strohzellstoff wurden mit 2 Liter 15 prozent. Natronlauge in einem Rundkolben am Rückflußkühler $^3/_4$ Stunden erwärmt. Die Lösung wurde durch einen Büchnertrichter ohne Filter filtriert, 1000 ccm des klaren hellbraunen Filtrats wurden nach völligem Erkalten mit 1000 ccm 96 prozent. Alkohol versetzt und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Die Lösung blieb über Nacht stehen. Dann wurde von dem feinflockigen Niederschlag abfiltriert, durch erneutes, öfteres Suspendieren in Wasser und Dekantieren ausgewaschen und getrocknet. Dabei wurde das Produkt als feste, hornartige Masse erhalten, die zur Nitrierung ungeeignet war. Um den Holzgummi als lockeres Pulver zu erhalten, wurde bei einer Wiederholung der Darstellung das noch wasserfeuchte Präparat zuerst mit Alkohol, dann mit Äther ausgezogen und so das Wasser zum größten Teil verdrängt. Dann wurde das noch ätherfeuchte Produkt in absolutem Äther suspendiert und 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Nach dieser Behandlung wurde der Holzgummi als feines, lockeres, schwach gelbstichiges Pulver erhalten.

Die Ausbeute aus 87,4 g absolut trockenem Strohzellstoff betrug 18,7 g trockener Holzgummi = 21,4%.

Aschegehalt . . . . . 0,62 %
Pentosangehalt . . . . 68,71 „ .

2. Nitrierung des Holzgummis.

4 g des Holzgummipräparates wurden unter gutem Rühren in die 10 fache Menge Nitriersäure eingetragen. Es ist dabei darauf zu achten, daß das in der Nitriersäure stark quellende Produkt nicht zu Klumpen zusammenballt. Nach einer halben

Stunde wurde das Nitriergemisch mit dem fein suspendierten Holzgummi in etwa 600 g Eiswasser eingetragen. Dabei flockte das Holzgummiprodukt aus und konnte nun gut abfiltriert werden. Nachdem es durch öfteres Suspendieren in Wasser ausgewaschen worden war, wurde es zuerst mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Äther behandelt, um das Wasser vollständig zu verdrängen. Ein kleiner Teil des Produktes ging dabei in Lösung, weitaus die größte Menge wurde aber auf diese Weise als ein lockeres, gelbstichiges Pulver erhalten.

Die Nitrierungen wurden unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, Ausbeuten und Stickstoffgehalt der verschiedenen Nitroprodukte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Nitrierung des Holzgummis.

Nitrierdauer $^1/_2$ Stunde. Säureverhältnis 10 : 1.

Nitrierbedingung	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute g
Nitriersänre A bei 20°. .	4,0	0,23	5,75
„ A bei 40°. .	4,0	0,00	—
„ A bei 60°. .	4,0	0,00	—
„ B bei 20°. .	4,0	0,34	8,50
„ B bei 40°. .	4,0	0,00	—
„ B bei 60°. .	4,0	0,00	—
„ C bei 20°. .	4,0	2,03	50,75
„ C bei 40°. .	4,0	0,86	21,5
„ C bei 60°. .	4,0	0,00	—
„ C bei −10° .	4,0	4,30	107,5
„ C bei 0° . .	4,0	4,53	113,2

Stickstoffbestimmungen der Holzgumminitrate nach Lunge.

Nitrierbedingung	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Nitriersäure B bei 20°. .	0,2175	20,1	5,79	5,79
	—	—	—	
„ C bei 20°. .	0,2680	31,0	7,24	7,24
	—	—	—	
„ C bei 40°. .	0,2271	25,2	6,94	6,94
	—	—	—	
„ C bei −10° .	0,2116	28,1	8,31	8,30
	0,1971	26,1	8,29	
„ C bei 0° . .	0,2833	39,9	8,81	8,80
	0,2130	29,9	8,78	

3. Extraktion des Nitroholzgummis mit Amylacetat.

Etwa 2 g Nitroholzgummi wurden in einem Goochtiegel mit Leinenfilter im Bessonkölbchen 2 Stunden lang extrahiert. Der verbleibende Rückstand wurde mit Äther–Alkohol 1:1, sodann mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Der Stickstoffgehalt vor und nach der Extraktion wurde bestimmt.

Ausbeute der Nitrierung von Holzgummi mit Nitriersäure B bei 0°, ½ Stunde. Säureverhältnis 10:1.

Einwage	Ausbeute	Ausbeute
30,0	4,3 g	14,3 %

Stickstoffbestimmungen nach Lunge.

	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Vor der Extraktion	0,3019	29,8	6,18	6,17
	0,2417	23,8	6,16	
Nach der Extraktion	0,1807	3,9	1,36	1,39
	0,2004	4,5	1,42	

Ausbeute bei der Extraktion:

Angewandte Menge	2,8 g
Extrahierte Menge	1,22 g
Ausbeute	43,6 %.

4. Die Darstellung des Xylans erfolgte nach der von Heuser[1]) modifizierten Methode von Salkowski. Das Xylan wurde als ein lockeres, rein weißes Pulver erhalten; da es jedoch einen höheren Aschegehalt als das von Heuser dargestellte Produkt enthielt, dialysierten wir das Produkt noch 4 Tage. Danach war der Aschegehalt noch um ein wenig unter den von Heuser angegebenen Wert (0,35 %) gesunken.

Die Ausbeute aus 132 g absolut trockenem Strohzellstoff betrug 18,2 %, der Aschegehalt des nicht dialysierten Produktes 0,87 %, des dialysierten Xylans 0,29 %. Der Pentosangehalt 90,32 %.

[1]) Heuser u. Maria Braden, dies. Journ. [2] 103, 91 (1921/22)

Aschegehalt des Xylans.

	Einwage	Feuchtigkeit %	Absolut trocken	Asche g	Asche %	Mittelwert %
Nicht dialysiert	5,0031	3,11	4,8480	0,0422	0,87	0,87
4 Tage dialysiert	3,1083	5,81	2,9277	0,0097	0,33	0,29
	3,0762	5,81	2,8975	0,0070	0,24	
	3,4071	5,81	3,2091	0,0101	0,31	

Pentosanbestimmung des Xylans.

Einwage	Feuchtigkeit %	Absolut trocken	Phloroglucid g	Furfurol %	Extrahiert: Phloroglucid g	Extrahiert: Furfurol %	Mittelwert %	Pentosangehalt %
0,1507	4,60	0,1438	0,1663	66,43	0,1642	65,60	65,69	90,32
0,1690	5,3	0,1601	0,1868	66,98	0,1834	65,77		

5. Nitrierung des Xylans.

Die Nitrierung des Xylans wurde durchaus in der gleichen Weise wie die Nitrierung des Holzgummis durchgeführt. Sie wurde mit Nitriersäure C bei 0° vorgenommen. Das Säureverhältnis war wiederum 10:1, die Einwirkungsdauer $^1/_2$ Stunde.

Auch hier wurde Hauptwert auf die Gewinnung des Nitroxylans als lockeres Pulver gelegt. Durch Verdrängen des Wassers mittels Auswaschen mit Alkohol, sodann mit Äther und Trocknen des Produktes bei Zimmertemperatur über konzentrierter Schwefelsäure wurde dies gut erreicht.

Ausbeutebestimmung.

	Einwage	Ausbeute g	Ausbeute %	Mittelwert %
Nitriersäure C bei 0°, $^1/_2$ Stunde	5,0	5,61	112,2	115,7
	8,5	10,13	119,2	

Stickstoffbestimmung nach Lunge.

Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
0,2301	32,0	8,70	8,68
0,2177	30,1	8,65	
0,1935	27,2	8,78	8,84
0,2405	34,2	8,90	

6. Lösungsversuche mit Nitroxylan.

3 g Nitroxylan wurden in 50 ccm Äther–Alkohol 1 : 1 suspendiert und kräftig durchgeschüttelt. Es zeigte sich, daß dabei der größere Teil des Nitroxylans in Lösung ging. Nach 6 Stunden wurde der Rest auf einem Hirschtrichter abfiltriert, mit Äther–Alkohol 1 : 1, sodann mit reinem Alkohol ausgewaschen und nun noch alkoholfeucht in 50 ccm Essigester suspendiert. Dabei ging fast der gesamte Rest in Lösung; einige kleine Teilchen setzten sich am Boden ab, doch waren sie zu unbedeutend, um bestimmt zu werden.

Durch Eintragen der ätheralkoholischen Lösung, als auch der Essigesterlösung in Wasser, wurden die gelösten Anteile wieder ausgeschieden, auf einem kleinen Büchnertrichter gesammelt und gewogen.

Einwage	Äther-alkohol. löslich g	Äther-alkohol. löslich %	Essigester löslich g	Essigester %	Verlust %
3,0	1,83	61,0	1,02	34,0	5

Stickstoffbestimmungen der in Äther–Alkohol und der in Essigester löslichen Anteile:

	Einwage	NO ccm	N %	Mittelwert %
Äther-alkoh. lösliche Anteile	0,2817	32,1	7,13	7,13
	0,2372	27,0	7,12	
Essigester lösliche Anteile	0,1943	28,6	9,21	9,22
	0,1867	27,5	9,22	
	0,3936	58,0	9,22	

7. Herstellung von „α-Strohzellstoff".

60 g gebleichter Strohzellstoff wurden mit der Hand fein zerpflückt, in einer geräumigen Porzellanschale mit 300 ccm 17 prozent. Natronlauge übergossen und gut durchgeknetet. Nach 6 Stunden wurde auf einem Büchnertrichter scharf abgesaugt, die erhaltene Fasermasse sorgfältig ausgewaschen und erneut mit 17 prozent. Natronlage übergossen, durchgeknetet und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde wiederum abfiltriert, ausgewaschen und nochmals mit Natronlauge ausgezogen. Die Fasermasse wieder auf einem Büchnertrichter gesammelt und mit heißem und kaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Pentosanbestimmung des α-Strohzellstoffes.

Einwage	Feuchtigkeit %	Absolut trocken	Extrahiert: Phloroglucid g	Extrahiert: Furfurol %	Phloroglucid g	Furfurol %	Mittelwert %	Pentosangehalt %
2,5332	6,34	2,3726	0,0659	1,61	0,0647	1,58	1,54	2,12
2,4708	6,34	2,3141	0,0613	1,54	0,0593	1,49		

8. Nitrierung des α-Strohzellstoffes.

Der α-Strohzellstoff wurde mit der 30 fachen Menge Nitriersäure B bei 10° 2 Stunden lang nitriert.

Stickstoffbestimmung des Nitro-α-Strohzellstoffes.

Einwage	NO ccm	N %	Mitelwert %
0,2078	37,1	11,17	11,21
0,2316	41,6	11,24	

Zusammenfassung.

Die Holzzellstoffe unterscheiden sich chemisch von der Baumwolle im wesentlichen durch einen höheren Pentosangehalt und dadurch, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungs- und Reinigungsverfahren stärker angegriffen worden ist als die der Baumwolle. Da die Pentosane

nitrierfähig sind, so müßten sie in der Nitrocellulose als Nitropentosane enthalten sein. Eine Untersuchung der Nitrocellulosen auf Nitropentosane ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Die für Zellstoffe übliche Pentosanbestimmungsmethode von Tollens ist für Nitrocellulose nicht direkt anwendbar. Es ist nötig, die Nitrocellulosen vorher zu denitrieren, ohne dabei die Cellulose anzugreifen und ohne die in ihr enthaltenen Pentosane herauszulösen. Bei der Durcharbeitung der wichtigsten, durch die Patentliteratur bekannten Denitrierverfahren wurde festgestellt, daß keines den Salpetersäurerest vollständig abspaltet, ohne die Cellulose wesentlich anzugreifen. Die relativ besten Ergebnisse zeigte eine Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat.

Es wurde versucht, den Salpetersäurerest der in Äther-Alkohol gelösten Nitrocellulose mit nach H. Wislicenus aktiviertem Aluminium zu reduzieren. Es gelang wohl, auf diese Weise die Nitrocellulose weitgehend zu denitrieren, doch gelang es nicht, die feinverteilt ausgeschiedene Cellulose von dem gleichzeitig gebildeten Aluminiumhydroxyd quantitativ zu trennen.

Versuche zur elektrolytischen Reduktion des Salpetersäurerestes der Nitrocellulose an der schwammigen Kupferkathode hatten keinen Erfolg.

Eine Reduktion der in Natronlauge gelösten Nitrocellulose mit Devardascher Legierung ließ sich glatt durchführen. Die Pentosanwerte der aus dieser Lösung ausgefällten Cellulose waren jedoch niedriger, als nach einer Denitrierung mit Ammoniumsulfhydrat.

Eine Behandlung der Nitrocellulosen mit alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung zeigte gute Ergebnisse. Die besten Werte wurden aber mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung erhalten. Die Ausbeuten an regenerierter Cellulose lagen hier nahe den theoretischen, auch konnte in der gebrauchten Denitrierlösung kein Pentosangehalt nachgewiesen werden.

Zur Bestimmung der Pentosane in Nitrocellulosen wurden darum diese mit alkoholischer Ammoniumsulfhydratlösung denitriert und sodann die regenerierte Cellulose der Pentosanbestimmung nach Tollens unterworfen. Der erhaltene Furfurolphloroglucidniederschlag ist mit Alkohol zu extrahieren,

da die regenerierten Cellulosen in beträchtlicher Menge in Alkohol lösliche Phloroglucide bilden.

Diese Methode ist technisch anwendbar zur Unterscheidung der Nitrocellulosen aus Baumwolle von Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen, auch wenn sie in gelöstem Zustande vorliegen. Nitrocellulosen aus Baumwolle enthalten nicht über 1% Pentosane (bezogen auf regenerierte Cellulosen), dagegen zeigen auch die aus best gereinigten Holzzellstoffen hergestellten Nitrocellulosen stets höhere Werte.

Die Bestimmung des Pentosangehaltes der Nitrocellulosen wurde zu Untersuchungen über das Verhalten der in den Zellstoffen enthaltenen Pentosane bei der Nitrierung angewendet.

Zellstoffe mit verschiedenem Pentosangehalt wurden gleichzeitig unter den gleichen Bedingungen nitriert. Diese Nitrierungen wurden unter Veränderung der Zusammensetzung der Nitriersäure, der Nitriertemperatur und der Nitrierzeit durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, daß die Zellstoffe mit steigendem Pentosangehalt durchaus regelmäßig schlechtere Ausbeuten ergeben. Die Bestimmung des Pentosangehaltes ergab, daß pentosanarme Cellulosen nach der Nitrierung fast den gleichen Pentosangehalt aufweisen wie vor der Nitrierung, daß bei pentosanreichen Cellulosen jedoch ein großer Verlust an Pentosanen eingetreten war. Die Pentosane werden bei der Nitrierung hydrolytisch abgebaut und zwar um so stärker, je reicher an Wasser das Nitriergemisch, je höher die Nitriertemperatur und je länger die Nitrierzeit ist. Doch verbleibt stets ein geringer Teil, etwa 2%, in den Nitrocellulosen. Enthält die Cellulose von vornherein nicht mehr als 2% Pentosane, so werden diese durch die Nitriersäuren überhaupt nicht zerstört. Die schlechten Ausbeuten bei der Nitrierung von Holz- und insbesondere von Strohzellstoffen finden einmal dadurch, daß die Cellulose der Holzzellstoffe durch das Aufschließungsverfahren angegriffen worden ist, und andererseits durch den leichten hydrolytischen Abbau der Pentosane durch die Nitriersäuren eine ausreichende Erklärung.

In der Technik wurde häufig beobachtet, daß Nitrocellulosen gerade aus Holzzellstoffen trübe und sehr spröde Filme oder Lacke geben. Will und Lenze hatten beobachtet, daß Nitroholzgummi, der vorwiegend aus Nitropentosanen besteht,

in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose unlöslich ist. Es lag darum die Vermutung nahe, daß die Trübungen in gelösten Holzzellstoffnitrocellulosen auf Nitropentosane zurückzuführen sei. Durch Vergleichsuntersuchungen mit verschieden pentosanhaltigen Nitrocellulosen wurde festgestellt, daß Nitrocellulosen, die nicht mehr als 2—3% Pentosane enthalten, in allen Fällen klare Lösungen und klare Filme oder Lacke ergeben. Enthielten die Nitrocellulosen jedoch mehr Pentosane, so lieferten sie, wenn sie mit wasserreichen Nitriersäuren (15—20% Wasser) hergestellt worden waren, trübe Lösungen und trübe Filme; waren sie jedoch mit wasserarmen Nitriersäuren (5—8% Wasser) hergestellt worden, so zeigten sie selbst bei sehr hohem Pentosangehalt (18%) klare Lösungen. Die Filme waren jedoch auch in diesem Falle getrübt.

Dieses merkwürdige Verhalten wurde durch die Nitrierung von aus Strohzellstoff hergestelltem Holzgummi und Xylan aufgeklärt. Es wurde festgestellt, daß die Nitrierbedingungen für Pentosane durchaus andere sind als für Cellulose. Nitropentosane sind nur durch wasserarme Nitriersäuren zu erhalten. Mit steigendem Wassergehalt der Nitriersäuren werden die Pentosane stark hydrolytisch abgebaut, aber nur wenig nitriert.

Im Gegensatz zu Will und Lenze konnte festgestellt werden, daß die Nitropentosane in den üblichen Lösungsmitteln für Nitrocellulose sehr gut löslich sind, wenn man nur vermeidet, daß sie zu hornartigen Massen zusammentrocknen. Die aus diesen Nitropentosanlösungen hergestellten Filme waren jedoch trübe und sehr spröde.

Mit wasserreichen Nitriersäuren hergestellte Nitrocellulosen werden also einen Anteil nicht nitrierter Pentosane enthalten. Sie geben darum trübe Nitrocelluloselösungen und Filme. Nitrocellulosen, mit wasserarmen Nitriersäuren hergestellt, enthalten die Pentosane jedoch vorwiegend als Nitropentosane. Diese sind in den üblichen Lösungsmitteln löslich und geben darum klare Nitrocelluloselösungen. Die Filme sind jedoch getrübt und spröde, da Nitropentosane, wie auch durch Vorbehandlung stark angegriffene Cellulose, spröde, trübe Filme liefern.

Das unterschiedliche Verhalten der Nitrocellulosen aus Baumwolle im Gegensatz zu Nitrocellulosen aus Holzzellstoffen ist nach diesen Untersuchungen zurückzuführen auf die Verkleinerung des Cellulosemolekülkomplexes durch das Aufschließungsverfahren und auf den Pentosangehalt der Holzzellstoffe.

Für die Gewinnung guter Nitrocellulosefilme oder -lacke ist es darum von Bedeutung, daß die Cellulosen möglichst wenig durch das Aufschließungsverfahren oder die Nitrierung angegriffen worden sind, und daß sie möglichst wenig Pentosane enthalten.

Über die Löslichkeit der Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken sowie über die Eigenschaften solcher Lösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 24. Mai 1924.)

In den beiden, vor kurzem erschienenen Arbeiten „Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats[1]) und des Magnesiumcarbonats[2]) in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken usw." ist festgestellt worden, daß das Calciumbicarbonat, in welches das Calciumcarbonat bei der Auflösung in kohlensäurehaltigem Wasser übergeht, in seiner Lösung bei 18° C nur unter Drucken oberhalb von etwa 35—40 Atm. beständig ist und eine gesättigte Calciumbicarbonatlösung daher nur oberhalb dieser Druckgrenze hergestellt und erhalten werden kann, während die Magnesiumbicarbonatlösung bei derselben Temperatur schon unter einem Druck von 18 Atm. beständig ist, d. h. also die gesättigte Lösung bereits unter Anwendung dieses verhältnismäßig niedrigen Druckes herzustellen ist. Es ist ferner ermittelt worden, daß der Gehalt der gesättigten Calciumbicarbonatlösung an $Ca(HCO_3)$ 0,64% beträgt, entsprechend einem $CaCO_3$-Gehalt von 0,39%, während die gesättigte Magnesiumbicarbonatlösung bei derselben Temperatur auf 100 g Wasser 13,0 g $Mg(HCO_3)_2$ bzw. 7,49 g $MgCO_3$ enthält.

Da die Carbonate des Strontiums, des Bariums und der Schwermetalle, wenn sie auch nicht wie die des Calciums und des Magnesiums gesteinsbildend auftreten, in der Natur doch eine wichtige Rolle spielen, z. B. als Lagerstätten, Gänge und

[1]) Dies. Journ. [2] **107**, 165 (1924).
[2]) Dies. Journ. [2] **108**, 61 (1924).

dergleichen, und da sie in Mischkrystallen mit dem Calcium carbonat auftreten und dieses oft metasomatisch verdrängt haben, erschien es notwendig, auch diese Carbonate auf ihre Löslichkeit in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen CO_2-Drucken und auf die Eigenschaften solcher Lösungen hin zu untersuchen.

Die vorliegenden Versuche wurden nach derselben Methode ausgeführt wie die zur Ermittlung der Löslichkeit des Calciumcarbonats und des Magnesiumcarbonats, d. h. es wurden die pulverisierten Carbonate mit kohlensäurehaltigem Wasser im Autoklaven unter 56 Atm. CO_2-Druck mittels eines elektrisch betriebenen Rührers tüchtig durchgerührt. Bei den Versuchen mit Strontiumcarbonat und Bariumcarbonat wurde die Flüssigkeit ebenso wie bei den mit dem Calcium- und dem Magnesiumcarbonat ausgeführten Bestimmungen eine Stunde lang in Bewegung erhalten, während zur Herstellung der gesättigten Lösungen der Carbonate bzw. Bicarbonate der Schwermetalle ein zweistündiges Rühren für erforderlich gehalten wurde.

Die Löslichkeit der genannten Carbonate in Wasser unter einem Kohlendioxydpartialdruck von 1 Atm. ist schon vor Jahren von Lassaigne[1]) und von Cossa[2]) bestimmt worden. Beide Forscher haben die pulverisierten Mineralien mit Wasser, welches überschüssiges Kohlendioxyd enthielt, bei 10° und 1 Atm. geschüttelt und damit 12 Stunden in Berührung gelassen. Über die Löslichkeit in Wasser unter höheren CO_2-Drucken sind bisher nur das Bariumcarbonat betreffende Angaben bekannt geworden, und zwar durch N. McCoy und Smith.[3]) Die letzteren haben festgestellt, daß die gesättigte Bariumbicarbonatlösung 0,73 % $Ba(HCO_3)$ enthält und unter Drucken oberhalb von 22 Atm. beständig ist. Die von ihnen angewendete Methode ist dieselbe, die sie zur Ermittlung der Löslichkeit des $CaCO_3$ unter höheren CO_2-Drucken benutzten; sie bestand darin, daß die gepulverten Carbonate mit Wasser in Röhren unter höherem CO_2-Druck 12 Stunden lang geschüttelt wurden.

---

[1]) Dies. Journ. 44, 248 (1848).
[2]) Ber. 2, 697 (1869).
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 33, 473 (1911).

Die Versuche der vorliegenden Arbeit haben folgendes ergeben: Die Löslichkeit des Strontiumcarbonats nimmt mit steigendem CO_2-Druck bis etwa 35 Atm. zu, von da an bleibt sie bei weiterer Drucksteigerung konstant. Während die unter 1 Atm. CO_2-Druck hergestellte gesättigte Lösung 0,12% $SrCO_3$ enthält, ist die oberhalb von 35 Atm. hergestellte Lösung 0,38-prozentig. In leidlich guter Übereinstimmung mit Mc Coy und Smith wurde ferner gefunden, daß das Bariumcarbonat, welches sich unter einem Partialdruck von 1 Atm. Kohlendioxyd zu 0,27% in Wasser löst, unter etwa 25 Atm. die Grenze seiner Löslichkeit erreicht. Die unter diesem Druck hergestellte gesättigte Lösung weist einen $BaCO_3$-Gehalt von 0,59% auf. Daß die gesättigten Lösungen des Strontiums und des Bariums die Elemente quantitativ als Bicarbonat enthalten, ist nicht wie beim Magnesium und Calcium besonders nachgeprüft worden, dürfte aber außer Zweifel sein, da sich diese Lösungen ganz ähnlich wie die der genannten Bicarbonate verhalten, insbesondere ist hervorzuheben, daß auch die unter hohem Druck hergestellten Lösungen des Strontiums und des Bariums sich nur langsam zersetzen, wenn sie plötzlich unter Atmosphärendruck gelangen, und daß sie an der Luft mäßig erwärmt werden können, ohne daß eine deutlich zu beobachtende schnellere Zersetzung eintritt. Erst wenn sie auf eine ganz bestimmte Temperatur erhitzt werden, tritt unter stürmischem Entweichen von Kohlendioxyd plötzlicher Zerfall ein. Der auf Bicarbonat berechnete Gehalt der Strontiumlösung beträgt 0,63%, der der Bariumlösung 0,79%.

Die Bodenkörper ließen sich ebensowenig wie bei den Versuchen mit dem Calciumcarbonat und dem Magnesiumcarbonat einwandfrei untersuchen, jedoch spricht auch hier wieder die sogleich nach dem Öffnen des Autoklaven beobachtete Gasabgabe des Bodenkörpers für das Vorhandensein von festem Bicarbonat.

Vergleicht man die Bicarbonatlösungen der drei Erdalkalimetalle untereinander mit Bezug auf die Sättigungsmengen, welche für den Druck oberhalb der Beständigkeitsgrenze (bei 18°) und für den Druck von 1 Atm. CO_2 erhalten worden sind, und mit Bezug auf die Höhe des Beständigkeitsdruckes, so ergibt sich, daß die Löslichkeit der Bicarbonate des Calciums

und des Strontiums in Wasser ungefähr gleich groß ist, sie beträgt rund 0,6%, während diejenige des Bariumbicarbonats, d. h. des Erdalkalimetalls mit dem höchsten Atomgewicht, diesen Wert um $^1/_3$ übersteigt. Die Druckgrenze liegt um so niedriger, je größer das Atomgewicht des betreffenden Erdalkalimetalles ist.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Löslichkeit unter 1 Atm. Druck		Löslichkeit unter Drucken oberhalb der Beständigkeitsgrenze		Druckgrenze der Beständigkeit bei 18° C
	Carbonat	Bicarbonat	Carbonat	Bicarbonat	
Calcium . .	0,108 %	0,175 %	0,39 %	0,64 %	35—40 Atm.
Strontium .	0,12 „	0,17 „	0,38 „	0,57 „	35 Atm.
Barium . .	0,27 „	0,37 „	0,59 „	0,79 „	25 „

Im Gegensatz zu den Erdalkalicarbonaten ist die Löslichkeit der sämtlichen untersuchten Schwermetalle in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken überraschenderweise sehr gering. Am löslichsten ist noch das Silbercarbonat. Es bleibt bei ihnen nicht nur der absolute Wert der unter 56 Atm. CO_2-Druck gelösten Menge (stets $<0{,}17\,\%$ Carbonat) hinter der unter denselben Bedingungen gelösten Menge eines Erdalkalimetalls (stets $>0{,}39\,\%$ Carbonat) sehr stark zurück, sondern es findet auch bei den Schwermetallcarbonaten durch die Erhöhung des CO_2-Druckes bei weitem keine so große relative Erhöhung der Löslichkeit gegenüber 1 Atm. CO_2-Druck statt, wie es bei den Erdalkalicarbonaten und dem Magnesiumcarbonat der Fall ist. (Erhöhung der Löslichkeit bei den Carbonaten der Erdalkalimetalle und des Magnesiums durchschnittlich auf das Dreifache, bei den Schwermetallcarbonaten kaum auf das Doppelte, meistens aber nur auf einen sehr viel geringeren Betrag.)

Da die Löslichkeitskurven der Schwermetallcarbonate somit nur einen sehr flachen Verlauf nehmen, ist von ihrer Aufstellung Abstand genommen worden, denn als sicheres Hilfsmittel zur Feststellung der Druckgrenze, oberhalb derer beständige Bicarbonate anzunehmen sind, können sie wegen ihres flachen Verlaufes nur schlecht dienen. Die nachstehende

Tabelle 2 enthält die von kohlensäurehaltigem Wasser unter 1 Atm. und unter 56 Atm. CO_2-Druck aufgenommene Menge Carbonat. Qualitative Versuche haben gezeigt, daß die unter 56 Atm. CO_2-Druck hergestellten Carbonatlösungen der Schwermetalle fast ihre ganze gelöste Substanz schon innerhalb weniger Tage abscheiden, wenn sie an der Luft stehen gelassen werden, während bei den Bicarbonatlösungen der Erdalkalimetalle erst innerhalb einer mehrwöchigen Frist eine so starke Konzentrationsverminderung eintritt. Daß auch die Schwermetalle als Bicarbonate in Lösung gehen und die Bodenkörper bei den Lösungsversuchen aus festem Bicarbonat bestanden, ist anzunehmen, besondere Beweise für die Richtigkeit dieser Annahme sind allerdings nicht beigebracht worden. Sicher ist indessen, daß die Druckgrenzen, oberhalb derer diese Bicarbonate beständig sind, sehr viel höher liegen als bei den Erdalkalimetallen, d. h. über 40 Atm.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Löslichkeit unter 1 Atm. CO_2	Löslichkeit unter 56 Atm. CO_2
$AgCO_3$	0,105 %	0,170 %
$FeCO_3$	0,072 „	0,077 „
$ZnCO_3$	0,07 „	0,084 „
$MnCO_3$	0,04 „	0,080 „
$CuCO_3$	0,03 „	0,041 „
$PbCO_3$	0,014 „	0,015 „

Ebenso wie an den Lösungen des Calcium- und Magnesiumbicarbonats sind auch an den vorliegenden Lösungen elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen nach Kohlrausch vorgenommen worden. In der Arbeit über das Calciumcarbonat ist näher ausgeführt, daß die neben dem Calciumbicarbonat in der Lösung vorhandene freie Kohlensäure das Meßergebnis nicht beeinträchtigt. Dasselbe gilt für die Strontiumbicarbonat- und die Bariumbicarbonatlösungen. Zweifelhaft dürfte es dagegen sein, ob auch in den Lösungen der Schwermetallcarbonate die Ionisation der freien Kohlensäure durch die Bicarbonation so stark zurückgedrängt wird, daß ihre Leitfähigkeit gegenüber der der Schwermetallcarbonatlösung gar nicht in Betracht

kommt. In der nachstehenden Tabelle 3 sind die Leitfähigkeiten $\lambda_{18} \cdot 10^6\, \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ der mit ihrem Gehalt an Carbonat wiedergegebenen Lösungen zusammengestellt.

Tabelle 3.

Konzentration %	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$AgCO_3$	$FeCO_3$	$ZnCO_3$	$MnCO_3$	$CuCO_3$	$PbCO_3$
0,59	3550	—	—	—	—	—	—	—
0,38	—	2726	—	—	—	—	—	—
0,36	2420	—	—	—	—	—	—	—
0,21	—	1405	—	—	—	—	—	—
0,18	1310	—	—	—	—	—	—	—
0,17	—	—	1200	—	—	—	—	—
0,15	1154	—	—	—	—	—	—	—
0,12	925	860	—	—	—	—	—	—
0,085	642	—	—	—	—	—	—	—
0,084	—	—	625	—	540	—	—	—
0,08	—	—	—	—	—	510	—	—
0,077	—	—	—	369	—	—	—	—
0,072	—	—	—	349	—	—	—	—
0,07	—	—	—	—	460	—	—	—
0,041	—	—	—	—	—	—	385	—
0,04	—	—	—	—	—	412	—	—
0,03	—	—	—	—	341	—	—	—
0,019	—	—	—	—	223	—	—	—
0,015	—	—	—	—	—	—	—	315
0,01	—	—	—	195	—	—	—	—
0,005	—	—	—	96	—	—	—	—

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des Strontiumcarbonats und des Bariumcarbonats in Wasser unter hohen Kohlendioxyddrucken bestimmt und dabei festgestellt, daß die Löslichkeit dieser beiden Alkalicarbonate mit zunehmendem CO_2-Druck etwa in gleichem Maße zunimmt wie die des Calciumcarbonats unter den gleichen Bedingungen. Die gebildeten Bicarbonate sind beständig: Das $Sr(HCO_3)_2$ oberhalb 35 Atmosphären, das $Ba(HCO_3)_2$ oberhalb 25 Atmosphären. Die gesättigten Lösungen enthalten: 0,57% $Sr(HCO_3)_2$, 0,79% $Ba(HCO_3)_2$.

2. Es wurde die Löslichkeit der Carbonate des Silbers, Eisens, Mangans, Zinks, Kupfers und Bleis in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen CO_2-Drucken ermittelt; es ergab

sich, daß die Löslichkeit der Schwermetallcarbonate ganz beträchtlich hinter der der Erdalkalicarbonate zurückbleibt. Gesättigte Lösungen der Erdalkalicarbonate enthalten stets mehr als 0,38%, die der Schwermetallcarbonate stets weniger als 0,17%. Besondere Beweise dafür, daß Bicarbonate der Schwermetalle existieren, sind nicht beigebracht worden, sie sind jedoch wegen der Analogie ihrer Lösungen mit den Lösungen der Erdalkalimetalle anzunehmen. Ganz sicher sind sie erst unter sehr viel höheren Drucken beständig als die Erdalkalicarbonate, d. h. oberhalb von etwa 40 Atmosphären.

3. Es sind mit den Lösungen der angeführten Metallcarbonate elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt worden.

Berlin, den 24. Mai 1924.

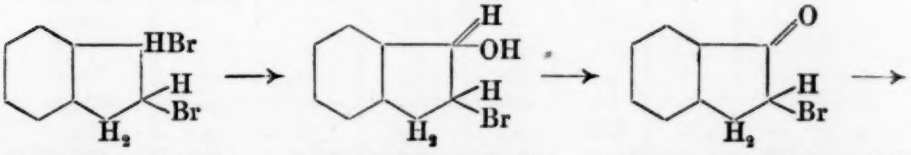
Beiträge zur Kenntnis der Indenreihe.[1])

Von

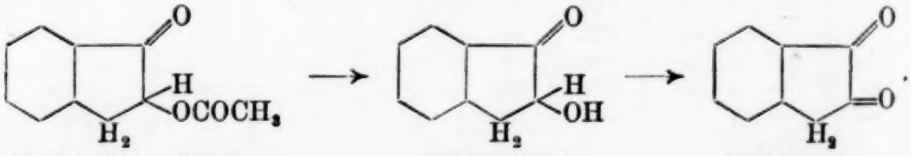
F. Ishiwara.

(Eingegangen am 5. Juni 1924.)

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen sollten einen neuen Zugang zu dem von Perkin[2]) beschriebenen 1,2-Diketohydrinden eröffnen, der teilweise über noch nicht beschriebene Zwischenprodukte führt. Die Übergänge werden durch die folgenden Formelbilder dargestellt:



Indendibromid (I) Indenoxybromid (II) 2-Brom-1-hydrindon (III)



Acetat des α-Oxyketohydrindons (IV) 2-Oxy-1-ketohydrinden (V) 1,2-Diketohydrinden (VI)

Indendibromid und Indenoxybromid (I und II).

Das als Ausgangsmaterial dienende Indendibromid wurde nach der Vorschrift von Krämer[3]) und Spilker dargestellt. Um das Indenoxybromid (II) daraus zu erhalten, kochten sie eine Lösung von 1 Teil Indendibromid in 50 Tln. 10 prozent. Alkohol. Eine andere Darstellung dieses Oxybromids

---

[1]) Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Fritz Straus im Chemischen Institut der Handelshochschule zu Berlin ausgeführt. Die weitere Untersuchung des Ketonalkohols hat sich F. Straus vorbehalten.

[2]) Perkin, Chem. Soc. **101**, 232 (1912).

[3]) Krämer, Ber. **23**, 3279 (1890).

fand ich auf folgendem Wege: Ein Gemisch von 46 g rohem öligen Indendibromid, 300 ccm Aceton, 80 ccm Wasser und 25 g Magnesiumcarbonat wurde 6 Stunden in einem Wasserbade gekocht. Die Lösung färbte sich leicht braun. Nach Verjagen des Acetons wurde die schwach ölige Masse auf Ton abgepreßt und kurz mit Petroläther gewaschen, wobei sie weiß wurde. Durch Umkrystallisieren aus 3 l Wasser wurde das Indenoxybromid in schneeweißen Blättchen gewonnen, die scharf bei 128° schmolzen; Ausbeute 20 g.

2-Brom-1-hydrindon (III).

Zur Darstellung des Brom-hydrindons, das Kipping[1]) auf anderem Wege durch längere Einwirkung von 2 At. Brom auf eine essigsaure Lösung des Indanons gewonnen hat, wurden 10 g Indenoxybromid, 13,5 g Natriumbichromat, 17 g konzentrierte Schwefelsäure und 65 ccm Wasser gemischt und stark turbiniert, die Temperatur stieg allmählich: Nach einstündigem Rühren bei Zimmertemperatur war die Flüssigkeit braun. Die Temperatur wurde dann 2 Stunden bei 50 bis 55°, 2 Stunden bei 55° und schließlich 2 Stunden bei 65 bis 70° gehalten. Es hatte sich eine ölige Masse (etwa 10 g) am Boden abgesetzt. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit dreimal ausgeäthert; die Mutterlauge wurde klar. Die gelb bis braun gefärbte ätherische Lösung wurde zweimal mit einer 10prozent. Sodalösung durchgeschüttelt; die Sodalösung färbte sich dabei schmutzigbraun; der nun klare Äther wurde über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet, er färbte sich über Nacht blaßgelb. Als Rückstand blieben 9 g eines braunen Öles, das im Exsiccator bald krystallisierte. Durch Abpressen auf Ton und Umkrystallisation aus der 12fachen Menge Petroläther (Siedepunkt 70°) erhält man 8 g gelbliche Blättchen vom Schmp. 38,5°. Das Bromhydrindon ist im gewöhnlichen Vakuum nicht destillierbar; bei 19 mm Druck (Temperatur etwa 152°) trat explosionsartige Zersetzung ein, die die Apparatur sprengte und von braunen, die Augen sehr stark reizenden Dämpfen begleitet war.

---

[1]) Kipping, Soc. 65, 500.

Acetat des 2-Oxy-1-keto-hydrindens (IV).

Zur Darstellung dieses bisher nicht beschriebenen Körpers wurden 50 g Bromhydrindon in 200 ccm Eisessig (14 Mol) gelöst und nach Zugabe von 62 g geschmolzenem Natriumacetat auf einem Sandbad am Rückflußkühler 5 Stunden gekocht, die Lösung färbte sich sofort braun. Nach dem Abkühlen wurde sie mit Eisstückchen und Wasser versetzt und im eiskalten Zustande zweimal ausgeäthert. Die braungefärbte ätherische Lösung wurde zweimal mit Wasser, dann mit 5 proz. Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, bis diese Lösung nur noch schwach gefärbt ist (meistens dreimal). Dabei treten zuweilen sehr lästige Emulsionen auf. Die schwach gelb gefärbte, über geglühtem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ 35 g einer braunen sirupösen, fast bromfreien Masse, aus der durch Vakuumdestillation Oxyhydrindon-acetat erhalten werden konnte; $Sdp._{17}$ 165° und $Sdp._{19}$ 172°.

Im Hochvakuum destilliert aus einem Ölbade ohne Vorlauf ein hellgelbes Öl von konstantem Siedepunkt. Der Druck wurde mit einem von Rhedenschen Spiralvakuummeter gemessen; bei verschiedenen Drucken liegen die Siedepunkte wie folgt: $Sdp._{0,1}$ 128°; $Sdp._{0,2}$ 130°; $Sdp._{0,5}$ 132°; $Sdp._{0,75}$ 134°; $Sdp._{1}$ 137°.

Erst gegen Ende der Destillation traten weiße Zersetzungsdämpfe auf. Das Destillat ist dann leicht braun gefärbt. Im Destillierkolben blieben 7 g eines dunkelbraunen, harzigen Rückstandes. Das hellgelbe bromfreie Destillat (25 g) zeigte nach dem Abkühlen an der Oberfläche Spuren kleiner, anscheinend nadelförmiger, glänzender Kryställchen. Die ganze Masse ist aber nicht zur Krystallisation zu bringen. Zur Analyse wurde das Acetat nochmals destilliert und war dann vollkommen farblos.

0,1594 g gaben 0,4063 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$:		Gefunden:
C	69,47	69,53 %
H	5,30	5,30 „ .

Das Acetat ist nicht sehr beständig, es reduziert schon in der Kälte Fehlingsche Lösung sofort. Die Darstellung des

Acetats durch Behandeln des Bromhydrindons mit Kaliumacetat in methylalkoholischer Lösung gelang nicht.

2-Oxy-1-keto-hydrinden (V).

Die Verseifung des Acetats wird in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen. 7,2 g Kaliumcarbonat (1 Mol) werden in 70 ccm Wasser und 25 ccm Methylalkohol in einem mit Tropftrichter und Gaszu- und -ableitungsrohr versehenen Kolben gelöst. Nach Verdrängung der Luft mit Wasserstoff wird durch den Tropftrichter schnell eine Lösung von 12 g reinem Acetat in 40 ccm frisch destilliertem Methylalkohol hinzugefügt. Die Lösung trübt sich momentan und wird orange, klärt sich aber dann schnell. Bleibt eine Trübung bestehen, so ist Methylalkohol bis zur Klärung hinzuzufügen. Bei fortdauerndem Durchleiten von Wasserstoff und zeitweisem Umschütteln färbt sich die Lösung nach etwa einer halben Stunde grünlich. Sie wird nach 2 Stunden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt und dann mit der berechneten Menge 10 proz. Schwefelsäure neutralisiert. Diese Lösung wird mit festem Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert (5—6 mal), bis die Mutterlauge Fehlingsche Lösung nur noch schwach reduziert. Man erhält ein braunes, sirupöses, in der Kälte nicht erstarrendes Öl (12,2 g). Bei der Destillation im Hochvakuum destilliert ohne Vorlauf ein farbloses Öl konstant über; $Sdp._{0,05}$ 95°; $Sdp._{0,1}$ 102; $Sdp._{0,5}$ 110°; $Sd._{1}$ 128—133°. Die Ausbeuten sind etwas schwankend, im Durchschnitt erhält man aus 12 g Acetat 7,8 g Oxyhydrindon = 65% des Acetats. Im Kolben verblieben als Rückstand 1,7 g eines dunkelbraunen Harzes. Das Destillat wird nach einigen Stunden in Eis vollkommen hart, kaum zerdrückbar auf Ton und schneeweiß. Das reine Produkt schmilzt bei 40—40,5° (es sintert bei 38°). Das Oxyhydrindon ist in Wasser leicht löslich, es reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte momentan zu Kupferoxydul und ist nicht allzu beständig. Schon nach 8 Wochen Stehen im Eisschrank hatte es sich gelb gefärbt und war ölig geworden.

Berechnet für $C_9H_8O_2$:		Gefunden:
C	72,95	73,10 %
H	5,44	5,54 „ .

Die direkte Darstellung des Ketonalkohols aus Bromhydrindon mit Kaliumformiat nach der von Nef angegebenen Methode wollte nicht gelingen.

Phenylurethan: 1,7 g Oxyhydrindon und 1,3 g Phenylisocyanat (1 Mol) wurden gut gemischt, leicht erwärmt und blieben dann bei Zimmertemperatur stehen. Nach 24 Stunden wurde die tiefrot gefärbte, vollkommen erstarrte Masse auf Ton abgepreßt, Rohprodukt 1,5 g. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther (40 ccm, Sdp. 70°) erhält man weiße Nadeln (0,9 g) vom Schmp. 133—134° (Sintern 129°).

0,1526 g gaben 0,4010 g CO_2 und 0,0689 g H_2O.
0,1699 g „ 7,95 ccm N bei 13° und 753 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$:		Gefunden:
C	71,88	71,69 %
H	4,90	5,05 „
N	5,24	5,53 „ .

Versuche zur Oxydation des Oxyhydrindons zu dem von Perkin[1]) beschriebenen 1,2-Diketo-hydrinden (VI) hatten nur einmal Erfolg. In warmer wäßriger Lösung wurde mit der berechneten Menge Chromsäure das Diketon in gelben Blättchen vom Schmp. 95° erhalten. Wiederholte Oxydation, die z. B. mit der berechneten Menge chromsaurem Natrium und auch mit Chromsäure bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurde, führte dann stets nur zu Homophtalsäure vom Schmp. 175°.

Osazon des 1,2-Diketo-hydrindens.

1,6 g reines Oxyhydrindon in 25 ccm lauwarmen Wassers wurde mit 3,7 g frisch destilliertem Phenylhydrazin (3 Mol) in 10 ccm verdünnter Essigsäure (1 : 4) gemischt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade erhält man schon nach einigen Minuten einen braunen Niederschlag. Nach einstündigem Erwärmen blieb die Lösung bei Zimmertemperatur 12 Stunden stehen. Die abgeschiedenen braungelben Krystalle wurden abgesaugt und abgepreßt (3,6 g). Der Schmelzpunkt ist unscharf (130—155°). Durch Umkrystallisieren aus Benzol läßt sich das Gemisch in zwei Anteile zerlegen, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit unterscheiden. Die aus dem Benzol aus-

[1]) Perkin, Soc. 101, 232 (1912).

geschiedenen Krystalle haben nach zweimaliger Umkrystallisation eine schöne hellgelbe Farbe (0,4 g), Schmelzpunkt unter Zersetzung 222—223° (Sintern bei 219°).

0,1600 g gaben 0,4526 g CO_2 und 0,0802 g H_2O.
0,1505 g „ 21,8 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{20}N_4$:		Gefunden:
C	77,01	77,17 %
H	6,14	5,60 „
N	17,07	16,82 „ .

Diesen Körper hat Gabriel[1]) aus Isonitroso-α-hydrinden erhalten und gibt für den aus Eisessig umkrystallisierten Körper den Schmp. 228—229° an. Das von mir erhaltene Osazon zersetzte sich jedoch beim Kochen mit Eisessig und wurde dunkel. Die Lösung schied nach dem Erkalten einen dunkeln Körper aus, der bei 180° sinterte und bei 205° schmolz. Perkin[2]) hat diesen Körper aus Diketo-hydroinden ebenfalls bekommen und den Schmelzpunkt mit 230—235° angegeben. Da es sich um Zersetzungspunkte handelt, ist diesem Unterschied kein großes Gewicht beizulegen.

Die Benzolmutterlaugen des Osazons wurden im Vakuum bei niedriger Temperatur (etwa 40°) bis auf einige Kubikzentimeter eingeengt. In der Kälte erstarrt die Masse zu einem braungelben Brei, der auf Ton abgepreßt wurde (1,6 g), Schmp. 127°. Durch viermaliges Umkrystallisieren aus einer Mischung von 1 Teil 96 prozent. Alkohol und $1^1/_2$ Teil Wasser wurden daraus sehr feine, nadelförmige, gelbe voluminöse Krystalle erhalten (0,93 g), Schmp. 123—124°. Der Analyse nach enthält diese Substanz den Phenylhydrazinrest nur einmal; sie ist im Gegensatz zum Osazon in Petroläther schwer löslich.

0,1436 g gaben 0,3905 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.
5,90 mg „ 0,598 ccm N bei 17° und 757 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{14}ON_2$:		Gefunden:
C	75,58	74,20 %
H	5,93	6,07 „
N	11,88	11,87 „ .

[1]) Gabriel, Ber. 29, 2605 (1896).
[2]) Perkin, Soc. 101, 232 (1912).

Kondensation des Acetylens mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin und **O. S. Bagdassarjanz.**[1])

(Eingegangen am 15. Mai 1924.)

Die vorliegende Arbeit wurde schon in den Jahren 1914 bis 1915[2]) ausgeführt, aber bis jetzt nicht ausführlich veröffentlicht, weil wir sie nach kurzer Zeit fortzusetzen beabsichtigten. Da das aber durch allerhand Umstände verhindert wird, teilen wir im folgenden die bisher gewonnenen Resultate mit, wenngleich die Untersuchungen noch nicht in allen Richtungen bis zu Ende geführt sind.

Schon vor langer Zeit hat V. Meyer[3]) neben anderen Produkten auch Thiophen erhalten, als er Acetylen durch siedenden Schwefel durchleitete. Später gewann Nansen[4]) Thiophene, indem er ungesättigte Kohlenwasserstoffe über glühenden Pyrit leitete. Fußend auf dieser Reaktion haben Steinkopf und Kirchhoff[5]) in neuester Zeit eine Darstellungsmethode für Thiophen mit leidlichen Ausbeuten mittels Überleitens von Acetylen über Pyrit bei etwa 300° ausgearbeitet. Dabei bildet sich ein flüssiges Kondensat, das ungefähr 40% Thiophen enthält, doch findet gleichzeitig eine nicht unbedeutende Verkohlung des Acetylens statt.

Ungeachtet der von ihnen benutzten sehr niedrigen Temperatur glauben Steinkopf und Kirchhoff irgendeinen katalytischen Einfluß des Pyrits verwerfen zu müssen und begründen

---

[1]) O. S. Bagdassarjanz ist inzwischen gestorben.

[2]) Vorläufige Mitteilung vgl. Tschitschibabin, „Synthesen mit Hilfe des Acetylens". Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **47**, 709 (1915).

[3]) Ber. **16**, 2176 (1883).

[4]) Ber. **18**, 217 (1885).

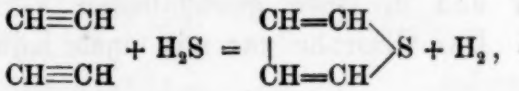
[5]) Ann. Chem. **403**, 1—76 (1913).

das damit, daß die Reaktion auch mit künstlichem Pyrit (aus Eisensulfid und Schwefel) und mit Markasit vor sich geht.

Wir sind aber der Meinung, daß die Reaktion von Steinkopf und Kirchhoff eine katalytische ist, wobei Eisenmonosulfid oder Eisenbisulfid als Katalysator wirkt.

Zum Nachweis dessen untersuchten wir den katalytischen Einfluß des Aluminiumoxyds, hatte sich doch diese Substanz als guter Katalysator bei der Kondensation von Acetylen mit Ammoniak erwiesen.[1]) Die von uns angenommene Analogie zu der Kondensation mit Ammoniak veranlaßte uns, statt Pyrit oder Schwefel Schwefelwasserstoff in die Reaktion einzuführen.

Wie schon vorläufig mitgeteilt, bildet sich bei 425—450° ein flüssiges Kondensat, wobei unter Wasserstoffabspaltung Thiophen als Hauptprodukt auftritt nach der Gleichung:



ohne daß Verkohlung stattfindet.

Die ausführliche Untersuchung des Produktes zeigte, daß auch das unter den von uns gewählten Bedingungen erhaltene Kondensat ungefähr 40% Thiophen enthält. Daneben bilden sich hauptsächlich höher siedende Substanzen, unter denen Thiophenhomologe von der Formel C_6H_8S von uns nachgewiesen wurden, die sich gemäß der Gleichung $3C_2H_2 + H_2S = C_6H_8S$ bilden. Bislang konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen, ob es sich hier um Äthylthiophene, Dimethylthiophene oder Gemische von beiden handelt.

Die noch höher siedenden Fraktionen sind vorläufig nicht von uns untersucht worden.

Außer den Thiophenhomologen bilden sich bei der Reaktion kleine Mengen von Mercaptanen, unter denen Äthylmercaptan nachgewiesen wurde, das nach der Gleichung $C_2H_2 + H_2S + H_2 = C_2H_6S$ entsteht.

Schließlich bilden sich bei der Reaktion kleine Mengen von Kohlenwasserstoffen, die durch Kondensation des Acetylens

[1]) Vgl. Tschitschibabin u. Moschkin, Kondens. des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd, dies. Journ. [2] 107, 109 (1924). Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 54, 611 (1924).

ohne Mitwirkung von Schwefelwasserstoff entstehen. Der Hauptsache nach haben sie ungesättigten Charakter, doch enthält das Produkt auch ein wenig Benzol. Die Möglichkeit der Bildung von Benzol unter den von uns innegehaltenen Bedingungen wurde im hiesigen Laboratorium durch einen besonderen Versuch bewiesen.[1])

Versuche.

Die Kondensation wurde in einem Rohr aus hochschmelzendem Glas von etwa 20 mm Durchmesser durchgeführt, das mit erbsengroßen Stücken von Aluminiumoxyd gefüllt war. Das Rohr wurde in eine 10 cm lange eiserne Muffel mit Asbest eingepackt, die mit einigen Öffnungen für Thermometer versehen war und in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen gelegt wurde. Das Glasrohr war mit einem Kühler und einer Vorlage verbunden.

Der Schwefelwasserstoff und das Acetylen wurden durch zwei Blasenzähler in eine Waschflasche mit Wasser, dann in eine leere Flasche, wo die Gase sich vermischten, und schließlich in das Kontaktrohr geleitet. Die Geschwindigkeit der beiden Gase wurde so reguliert, daß auf 1 Volum Schwefelwasserstoff 2 Volumen Acetylen kamen.

Die Kondensation ging bei 425—450° langsamer vor sich, als die des Acetylens mit Ammoniak.[2]) Unter den angegebenen Bedingungen sammelten sich in der Vorlage 3 g Kondensat in einer Stunde. Allmählich verlangsamte sich die Reaktion, und nach einem oder zwei Tagen war es notwendig, das Aluminiumoxyd durch vorsichtiges Glühen wieder zu beleben.

Die Eigenschaft des Katalysators beeinflußt nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch die Zusammensetzung des Kondensats. Frischer Katalysator lieferte am ersten Tage

[1]) Tschitschibabin, Synthesen mit Hilfe des Acetylens. Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **47**, 710 (1915).

[2]) Tschitschibabin u. Moschkin, dies. Journ. [2] **107**, 109 (1924); Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **54**, 611 (1924). Dort siehe auch über die Vorbereitung und die Eigenschaften des Aluminiumoxyds für Kontaktreaktionen.

ein Kondensat vom spez. Gew. $d^{20°}/_{20°} = 1{,}0104$, während am folgenden Tage sich ein Kondensat vom spez. Gew. $d^{20°}/_{20°} = 0{,}9894$ bildete.

Nach einigen Vorversuchen, bei denen einige Zehntel Gramm Kondensat sich bildeten, führten wir einen Dauerversuch durch, der uns 264 g einer dunklen Flüssigkeit vom spez. Gew. ungefähr = 1 und einen unangenehmen Geruch nach organischen Schwefelverbindungen ergab.

Nach sechsmaligem Destillieren mit einem Dephlegmator von Lebel wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	36— 82°	4 g.	$d^{0°}/_{4°} = 0{,}9141$.
II.	82— 85°	92,5 g.	„ = 1,0622.
III.	85— 95°	9 g.	„ = 1,0365.
IV.	95—110°	3,5 g.	„ = —
V.	110—125°	6 g.	„ = —
VI.	125—138°	18 g.	„ = 0,9811.
VII.	138—150°	12 g.	„ = 0,9723.
VIII.	150—160°	4 g.	
IX.	160—178°	11 g.	
X.	178—186°	45 g.	
[XI.	Höher als 186°	84 g.]	

Bis 186° destillierten also insgesamt 164,5 g. Der Verlust bei den Fraktionierungen betrug 35,5 g. Der über 186° siedende Teil gab beim Destillieren unter vermindertem Druck folgende Fraktionen:

XI.	105—120°	bei 100 mm	19,1 g.
XII.	120—170°	„ 90 mm	24 g.
XIII.	170—190°	„ 90 mm	12 g.
XIV.	190—210°	„ 90 mm	19 g.
XV.	210—215°	„ 35 mm	19 g.
XVI.	215—270°	„ 30 mm	15 g.

Fraktion I (36—82° 4 g, $d^{0°}/_{4°} = 0{,}9141$) wurde mit Ätznatronlösung durchgeschüttelt, wobei sie zum Teil sich auflöste. Es blieben 2 g Substanz ungelöst, die nach dem Trocknen mit Calciumchlorid $d^{0°}/_{4°} = 0{,}9985$, d. h. ein noch bedeutend geringeres spezifisches Gewicht als das des reinen Thiophens ($d^{0°}/_{4°} = 1{,}0872$[1]) zeigte.

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und das dabei ausgeschiedene nach Mercaptan

[1]) Knops, Ann. Chem. 248, 204 (1888).

riechende Öl vorsichtig mit ein wenig Wasser destilliert. Das Destillat wurde mit Natriumsulfat ausgesalzen, das abgetrennte Öl mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Fast alles ging zwischen 36—38° über, und wir erhielten dabei 0,52 g vom spez. Gew. $d^{0°}/_{4°} = 0{,}866$. Beim Behandeln mit Quecksilberoxyd entstand ein krystallinisches Mercaptid, das aus heißem Alkohol in schneeweißen Kryställchen vom Schmp. 74—75° erhalten wurde. Die Eigenschaften des Öles lassen keinen Zweifel zu, daß es Äthylmercaptan ist, für das in der Literatur als Sdp. 37° bei 760 mm, $d^{20°}/_{4°} = 0{,}8391$[1]) und als Schmelzpunkt des Mercaptids 76—77°[2]) angegeben sind.

Die in Ätznatron unlösliche Substanz (2 g) wurde nach Dimroth[3]) mit wäßriger Quecksilberacetatlösung unter Turbinieren behandelt. Nach einigen Stunden verschwand der Thiophengeruch, dagegen war ein starker Geruch nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen wahrnehmbar. Es entstand ein Niederschlag von 8 g einer Quecksilberverbindung mit den von Dimroth für die Mercurverbindung des Thiophens beschriebenen Eigenschaften (8 g dieser Verbindung entsprechen 1,2 g Thiophen). Aus heißem Eisessig krystallisierte sie nach einigen Tagen in kleinen Nädelchen, die sich über 270° zersetzen.

Fraktion II (82—85° 92,5 g, $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0622$) wurde ebenfalls mit Ätznatron behandelt, wobei sich nur ein kleiner Teil löste. Die alkalische Lösung schied beim Ansäuern ein Öl von Mercaptangeruch aus. Dieses Öl gab nach dem Abtrennen und Trocknen beim Destillieren eine kleine Menge der Substanz vom Sdp. 36—38° und außerdem noch ein wenig von höher siedenden Fraktionen.

Durch die Entfernung der alkalilöslichen Bestandteile erhöhte sich das spezifische Gewicht der Hauptmenge des Öles nur wenig, nämlich auf $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0645$, es war somit noch wesentlich niedriger als das des reinen Thiophens.

Da wir vermuteten, daß in dem Öle ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten wären, ließen wir auf einen Teil der Fraktion 2 prozent. Chamäleonlösung in der Kälte einwirken, wobei wir auf 1 g der Substanz 0,2 g Chamäleon nahmen.

[1]) Nasini, Ber. 15, 2881 (1882).
[2]) Otto, Ber. 15, 125, Bemerkung (1882).
[3]) Ber. 32, 759 (1899).

In der Tat entfärbte sich die Chamäleonlösung anfänglich momentan; später wurde die Entfärbung wesentlich langsamer. Der ungelöste Teil wurde mit Wasserdampf übergetrieben, vom Wasser abgetrennt und getrocknet. Der Siedepunkt der Fraktion veränderte sich nach der Behandlung mit Chamäleon nicht, doch erhöhte sich das spezifische Gewicht bis auf $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0725$.

Eine erneute Einwirkung von Chamäleon erhöhte jedoch das spezifische Gewicht des unangegriffenen Restes nicht weiter, sondern erniedrigte es sogar auf $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0712$; es ist das ohne Zweifel auf die Gegenwart einer kleinen Menge von schwerer als Thiophen oxydierbaren Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Am wahrscheinlichsten schien die Anwesenheit von Benzol, dessen Bildung aus Acetylen ohne Schwefelwasserstoff unter den von uns innegehaltenen Bedingungen schon früher bewiesen wurde (vgl. oben).

Zur Darstellung des reinen Thiophens wurde ein Teil der Fraktion nach der Behandlung mit Chamäleon nach Dimroth mit Quecksilberacetat in wäßriger Lösung unter Turbinieren und Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler behandelt. Nach einigen Stunden war alles Thiophen ausgefällt, und ein Teil der Flüssigkeit wurde dann mit Wasserdämpfen übergetrieben. Auf dem Kondenswasser bildete sich eine schwache, nach Benzol riechende Schicht, die abgetrennt wurde. Aus 67,2 g der rohen Fraktion II wurden im ganzen 0,28 g dieser Flüssigkeit erhalten, die nach dem Nitrieren eine Substanz mit Eigenschaften des m-Dinitrobenzols gab (aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 90°).

Die bei diesem Versuch erhaltene Mercurverbindung wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Dabei destillierte mit den Wasserdämpfen ein schweres Öl, das nach dem Trennen und Trocknen mit Calciumchlorid fast vollständig zwischen 84 und 85° siedete und, über metallischem Natrium destilliert, das spez. Gew. $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0856$ besaß.

Der sehr kleine Unterschied des spezifischen Gewichtes gegenüber dem des reinen Thiophens erklärt sich ohne Zweifel durch eine geringe Beimischung von höheren Thiophenhomologen (die Mercurverbindung war nicht umkrystallisiert, sondern nur mit Essigsäure gewaschen worden).

Die Gesamtausbeute an reinem Thiophen aus den zwei ersten Fraktionen beträgt mehr als 35% des rohen Kondensats; wenn man den Verlust beim Fraktionieren berücksichtigt, so macht sie sicher nicht weniger als 40% des Kondensats aus.

Fraktion III (85—95° 9 g, $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0365$) verlor beim Behandeln mit Ätznatronlösung 1,9 g.

Die alkoholische Lösung schied beim Ansäuern ein Öl mit Mercaptangeruch ab, das zwischen 80—90° siedete. Nach dem Destillieren wurde 1 g dieser Substanz erhalten. Genauer wurde sie nicht untersucht. Es ist möglich, daß sie hauptsächlich aus sekundärem Butylmercaptan besteht, wofür als Sdp. 84—85° angegeben wird.[1])

Der in Alkali ungelöste Rest — 7,1 g, $d^{0°}/_{0°} = 1{,}0452$ — wurde mit Quecksilberacetat behandelt; nach vollendeter Ausfällung konnte man 0,36 g eines gelblichen Öles mit Wasserdämpfen überdestillieren, die nach ungesättigten Kohlenwasserstoffen rochen und Chamäleonlösungen momentan entfärbten.

Aus der Mercurverbindung wurden beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure 3,2 g einer nach Thiophen riechenden Substanz überdestilliert, die zwischen 85—90° kochte und $d^{0°}/_{4°} = 1{,}0769$ hatte.

Somit enthält die Fraktion III verhältnismäßig viel an Mercaptanen; hauptsächlich besteht sie aus Thiophen mit einer gewissen Beimischung von höheren Homologen.

Fraktionen IV, V, VI und VII, im ganzen 38,5 g, wurden noch fünfmal fraktioniert, destilliert und folgendermaßen zerlegt:

Fraktion	Ia. 100—128°	3,8 g	
„	IIa. 128—140°	23,2 g	$d^{0°}/_{4°} = 0{,}9764$.
„	IIIa. 140° und höher	3,4 g	
	Summe	30,4 g	

Fraktion IIa verlor durch Ätzalkali 2,4 g Mercaptan, wobei sich ihr spezifisches Gewicht auf $d^{0°}/_{4°} = 0{,}9823$ erhöhte.

Diese Resultate zeigen, daß wahrscheinlich hier, ebenso wie bei der Kondensation des Acetylens mit Ammoniak, eine Spaltung der Acetylenmolekel nicht stattfindet, und daß deshalb das Kondensat keine Methylthiophene enthält, sondern

[1]) Reymann, Ber. 7, 1287 (1874).

nur Äthylthiophene oder Dimethylthiophene. Für diese werden in der Literatur folgende Konstanten angegeben:

	Siedepunkt	Spez. Gewicht
α-Äthylthiophen	132—134°	0,990 (24°)
β- „	135—136°	1,0012 (16°)
α, α_1-Dimethylthiophen . . .	135—136°	0,9859 (19°/4°)
α, β- „ . . .	136—137°	0,9938 (21°)
α, β_1- „ . . .	137—138°	0,9956 (20°)
β, β- „ . . .	144—146°	1,008 (23°/21,6°)

Schwefelbestimmungen der mit Alkali behandelten Fraktion IIa ergaben folgende Resultate:

I. 0,1657 g gaben 0,3493 g $BaSO_4$.
II. 0,1559 g „ 0,3313 g $BaSO_4$.

	Berechnet für C_6H_8S:	Gefunden: I.	II.
S	28,57	27,70	27,93 %.

Zieht man einen geringen Gehalt an Kohlenwasserstoffen in Rücksicht, auf den auch das etwas niedrige spezifische Gewicht der Fraktion hinweist, so bestätigen die Analysen die Gegenwart von Thiophenhomologen von der Formel C_6H_8S.

Zur Klärung der Frage, ob Äthylthiophene oder Dimethylthiophene vorliegen, wurde ein Teil der Fraktion mit Chamäleon unter den von Egli[1]) beschriebenen Bedingungen oxydiert.

Zu 3 g Substanz wurde eine Lösung von 45 g Ätznatron und 17 g $KMnO_4$ in $1^1/_2$ Liter Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde in eine Flasche mit Glaspfropfen während 22 Stunden in der Kälte geschüttelt; die violette Farbe war dann verschwunden. Auf der vom Manganperoxyd abgesogenen Flüssigkeit schwamm ein Tropfen Öl, das mittels Äther abgetrennt wurde.

Beim Versetzen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure schieden sich Krystalle von Säuren aus, die mit Äther extrahiert wurden, worin sie sich leicht lösen.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der saure krystallinische Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei die gesamte Menge leicht destillierte. Die

[1]) Ber. 18, 546 (1885).

im Destillierkolben zurückbleibende Flüssigkeit enthielt überhaupt keine organischen Substanzen.

Die übergegangenen Säuren wurden nochmals in Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystalle, die nach dem Trocknen unscharf zwischen 74 und 79° schmolzen.

Da bei der Oxydation keine zweibasischen Säuren, sondern nur mit Wasserdämpfen leicht flüchtige, d. h. einbasische Säuren entstanden sind, muß man vermuten, daß das Kondensat ein Gemisch von α- und β-Äthylthiophen enthält; wir möchten aber diesen Schluß noch nicht als endgültig bewiesen erachten.